



# Développement de nouvelles matrices vitreuses pour la fonctionnalisation de fibres optiques par l'exploitation de la technologie Poudre

Maryna Kudinova

## ► To cite this version:

Maryna Kudinova. Développement de nouvelles matrices vitreuses pour la fonctionnalisation de fibres optiques par l'exploitation de la technologie Poudre. Optique / photonique. Université de Limoges, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0124 . tel-01297344

**HAL Id: tel-01297344**

**<https://theses.hal.science/tel-01297344>**

Submitted on 4 Apr 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE LIMOGES**  
ECOLE DOCTORALE N°521  
Sciences et Ingénierie pour l'Information, Mathématiques  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
INSTITUT DE RECHERCHE XLIM

**Thèse**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Discipline : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes

présentée et soutenue par

**Maryna KUDINOVA**

le 10 décembre 2015

**Développement de nouvelles matrices vitreuses  
pour la fonctionnalisation de fibres optiques  
par l'exploitation de la technologie Poudre**

Thèse dirigée par Jean-Louis AUGUSTE et Georges HUMBERT

Jury :

<b>Frédéric SMEKTALA</b>	Professeur, Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, Dijon	<i>Rapporteur</i>
<b>Dominique De LIGNY</b>	Professeur, Lehrstuhl für Glas und Keramik, Erlangen	<i>Rapporteur</i>
<b>Ekaterina BUROVA</b>	Docteur-Ingénieur, Saint-Gobain Recherche, Aubervilliers	<i>Examineur</i>
<b>Philippe THOMAS</b>	Directeur de Recherche CNRS, SPCTS, Limoges	<i>Président de jury</i>
<b>Gaëlle DELAIZIR</b>	Maitre de conférences, SPCTS, Limoges	<i>Invitée</i>
<b>Georges HUMBERT</b>	Chercheur CNRS, Xlim, Limoges	<i>Co-directeur de thèse</i>
<b>Jean-Louis AUGUSTE</b>	Ingénieur de Recherche CNRS, Xlim, Limoges	<i>Directeur de thèse</i>



*A ma famille*





# Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier les rapporteurs de cette thèse, Frédéric Smektala, Professeur à l'Université de Bourgogne Franche-Comté, et Dominique de Ligny, Professeur à l'Universität Erlangen-Nürnberg, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de mon manuscrit, pour le grand intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche et pour les questions scientifiquement profondes qu'ils ont posés lors de ma soutenance. J'adresse également mes remerciements au président de jury, Philippe Thomas, Directeur de Recherche CNRS au Centre Européen de la Céramique, pour avoir accepté d'examiner cette thèse, pour avoir nommé ce manuscrit au prix Jean-Claude Cassaing et aussi, plus particulièrement, pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans le laboratoire SPCTS. Au même titre, je voudrais remercier l'examinatrice de cette thèse Ekaterina Burova, Docteur-Ingénieur de Saint-Gobain Recherche, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit, pour le temps consacré à sa lecture et pour le grand intérêt porté à mes travaux, notamment, pour les recherches dans le domaine privé.*

*Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements aux directeurs de cette thèse, Jean-Louis Auguste, Ingénieur de Recherche CNRS à Xlim, Georges Humbert, Chercheur CNRS à Xlim et Gaëlle Delaizir, Maître de conférences au Centre Européen de la Céramique. Merci Jean-Louis pour avoir accepté de m'encadrer, pour la confiance que tu m'as accordée durant mes recherches, pour tes idées d'ingénieur (merci de m'avoir appris à gérer les aspects « techniques » des expériences), pour tous les fibrages et les vitrifications que l'on a fait, pour tous les projets intéressants dans lesquels j'étais impliquée, pour tous les déplacements professionnels (Île d'Oléron, Pays Basque, Italie, Belgique, Espagne...) et toutes les connaissances professionnelles que cela m'a permis de faire pendant mon doctorat. Merci Georges pour tes idées et tes conseils en optique (et en rédaction) qui m'ont permis d'aller toujours plus loin, pour tes explications qui m'ont aidé à améliorer ma compréhension de l'optique, pour les nombreuses manipulations que tu m'as montrées, pour tes encouragements (notamment quand les manipulations ont eu du mal à marcher du premier coup), pour ta bonne humeur et bien sûr pour ta grande compréhension. Merci Gaëlle, ma directrice de thèse du côté chimie, pour ton encadrement (bien que tu n'étais pas ma directrice officielle), pour le temps incroyable que tu m'as consacré, pour tes idées en chimie, ainsi que pour tes conseils allant de la fabrication jusqu'à la caractérisation. Et toutes mes félicitations pour le petit Marius, plein de santé et de sourires au petit, et*

beaucoup de joie et de bonheur à ses parents. Je vous remercie tous les trois pour votre soutien et votre aide, sans vous mon chemin jusqu'au titre Doctorat n'aurait pas été aussi intéressant.

Je souhaite adresser aussi mes remerciements à Philippe Roy pour sa bonne humeur, pour nos discussions autour de la mode et du style, pour les repas de groupe et pour le jacuzzi, à Raphael Jamier pour ses sourires, pour sa bonté et pour ses courses pour nos repas de groupe, à Sébastien Fevrier pour nos discussions spontanées, pertinentes et toujours intéressantes.

Je voudrais remercier aussi nos secrétaires Nathalie Buisson, Sophie Lebraud, Clémence Descloix et Blandine Algrain pour leur disponibilité, pour leur aide très importante et pour leurs sourires.

Merci à Armand Passelergue, qui a participé à toutes mes synthèses de verres, pour son temps, nos discussions et plus particulièrement pour ses bras qui m'ont aidés à casser les verres. Merci à Stéphanie Leparmentier, qui a été la première à me montrer l'injection dans une fibre optique, pour ses explications, pour sa disponibilité, pour son partage de compétence et pour m'avoir encouragé à continuer en post-doc. Merci à Sébastien Rougier pour nos discussions, pour ses conseils et surtout pour le chalumeau. Merci à Pierre-Olivier Martin pour la tour de consolidation, sa grande disponibilité et ses talents à l'atelier.

Je voudrais remercier aussi les chercheurs du SPCTS. Merci à Yann Launay, pour ses formations de haut niveau, pour ses conseils avec le MEB, pour nos discussions scientifiques (et autres), pour nos pauses café et pour son sourire amical. Merci à Julie Cornette, pour sa disponibilité, pour ses formations, et pour son accueil. Merci à Marina Soustre et Solange Degot, également pour leurs formations, pour leur confiance et pour leur intérêt pour mes manipulations. Merci à Sébastien Chenu, pour son aide avec les manipulations, pour son temps, pour son bureau et pour nos discussions (et non, je n'ai pas mis mon Cuivre dans tous les creusets).

Je souhaite remercier aussi Daniel R. Neuville, Directeur de recherche CNRS à l'Institut de Physique du Globe de Paris, pour sa formation très précieuse sur les synthèses des verres d'oxydes et pour le partage de ses connaissances pendant les échanges au GDR Verre.

Je voudrais aussi remercier Charles Le Locq, le docteur de l'PPGP, pour tes explications et ton aide en spectroscopie Raman, pour ton caractère très accueillant, pour ta compagnie pendant ma série de mesure dans votre laboratoire et pendant l'Ecole du Verre à l'Île d'Oléron.

Je tiens à remercier les différentes personnes que j'ai pu côtoyer à Xlim et au SPCTS, et qui ont rendu ce séjour agréable et riche en interaction scientifiques et autres discussions.

Je tiens ensuite à remercier tous mes amis, qui ont rendu ces trois années remarquables.

Merci à Geoffroy Granger, mon collègue de bureau et mon ami (je n'ais jamais oublié comment tu as parlé avec ton PC), pour nos grandes discussions scientifiques sur l'optique,

techniques sur les fibrages et bien sûr les discussions personnelles, pour ton caractère très vivant, pour m'avoir permis de faire la connaissance avec du monde à Klim et à Limoges, merci le Petit. Merci à Emilien Lemoine pour m'avoir aidé à découvrir les détails cachés de la culture française, pour nos discussions (je les ai bien aimé), pour tes attentions, pour l'organisation géniale de mon Anniversaire (j'ai encore vos posters, il faudra trouver un jour pour finir les défis). Merci à Romain Dauliat, le président éternel de SigmaDocX, pour toutes les sorties que l'en a fait (repas du midi et du soir, bowling, laser game, billard, restos, bars...), pour me faire connaître les gens, pour nos grandes discussions autour du travail et de la vie personnelle (et oui, de temps en temps c'était des dialogues, lorsqu'on réussit à intercaler quelques mots entre tes phrases) et pour ton soutien pendant ma rédaction. Merci à Richard Bézin, qui s'est toujours inquiété pour moi, pour ton soutien, pour tes conseils professionnels et personnels, pour ton amitié, pour les sorties pendant lesquelles j'ai pu changer mon humeur et merci de m'avoir écouté et pour ta compréhension.

Merci à Inna Savelii pour tes bons conseils professionnels et personnels, pour tes idées, pour le courage que tu m'as donné pour étudier le système ternaire du verre et pour tes encouragements pour continuer mes recherches. Merci Inna.

Merci à Nicolas Picard pour ta bonne humeur communicative, pour nos sorties d'escalade (je ne vais pas oublier mes vols quand tu as grimpé en-tête). Merci à Thomas Anfray pour ton grand esprit, pour tes beaux sourires, pour nos discussions aux repas de midi à l'ESTER. Merci à Ekaterina Plinova pour nos discussions personnelles et pour tes conseils. Merci à Cyrielle Dupas pour le soutien face à tous les garçons d'Xlim, et bon courage pour ta soutenance (je croise les doigts pour toi). Merci à Alexandre Harek pour ta bonne humeur, pour tes blagues et nos sorties amusantes. Merci à Matias Calcerrada pour la compagnie à Padova et pour la soirée Cuir-Moustache. Merci à Philippe Rigaud et Geoffroy Granger pour la compagnie aux JMOG, j'ai passé une semaine amusante avec vous deux à Paris (Philippe j'ai bien aimé notre discussion sur nos préférences en goût, ce qui a tellement gêné Geoffroy). Merci à Jonathan Leroy, qui s'est toujours inquiété pour moi et qui m'a toujours proposé son aide, pour nos discussions et pour son soutien. Merci à Jérémy Vizet pour ton amitié, pour ton aide et pour la soirée de patinoire. Merci à Denis Ferachou pour ta compagnie et ton soutien. Merci à Aurélien Benoit pour ta bonne humeur et pour ton caractère de Bordelais.

Merci à Florian Vial pour nos discussions pendant les bons repas que tu as fait, pour ton esprit ouvert, pour tes conseils et ton soutien... Malheureusement, tu nous as quittés... mais on continue à penser à toi.

Merci à Katell Gadonna et Mathieu Jossent avec vous, ensemble, on a réussi de passer une période assez compliquée et cela nous a rapprochés. J'espère que l'amitié qu'en a trouvée va durer toute nos vies.

*Merci beaucoup à Nicolas Pavie, Jean-Christophe Deneville et Richard Bézin pour votre grand soutien dans les moments où j'en ai eu vraiment besoin, pour toutes les pauses café et pour tous nos échanges. Vous avez réussi à me changer les idées et de faire revenir ma bonne humeur. Grâce à vous, je me suis appliquée à l'organisation des sorties de Sigma DocX et je me suis sentie bien à cette place.*

*Merci à Johann Sence, Raphael Florentin, Arnaud Delias, Erwan Capitaine, David Moreau, Pierre Leclerc, Patric Cadroas, Dia Darwich, Assad Baz et Christophe Louot pour votre compagnie pendant ma troisième année de thèse, pour nos discussions, pour votre amitié et votre soutien, pour toutes les soirées felles qu'on a fait ensemble.*

*A la fin, je voudrais remercier Damien Pomarede, mon collègue et mon très bon ami. Merci pour ton soutien énorme aux moments parfois difficiles, merci de m'avoir supporté pendant ma rédaction, merci de t'être autant soucié de moi, merci pour tes encouragements pour finir ce travail et aller au bout et merci encore pour plein d'autres choses... Je ne vais jamais oublier ton aide... Comme tu disais « ça se paye » :)*

*Je remercie ici tous mes amis qui sont devenus parfois pour moi une deuxième famille.*

*Je remercie aussi mes amis de Kiev. Je sais pas comment, mais vous sentiez les moments quand j'ai eu des doutes et des soucis, et vous m'appeliez. Vous saviez toujours comment me remonter le morale et comment me motiver pour continuer. Vos conseils ont été toujours très bons et précieux. Malgré la distance entre nous, vous étiez toujours proches de moi. Je vous aime.*

*Je remercie très fortement ma famille. Je pense que cette thèse n'aurait jamais vu le jour, n'aurait même pas été possible, sans votre aide et votre soutien. Merci pour votre éducation, pour m'avoir enseigné de tout finir et de penser à la meilleure chose, pour votre confiance en moi et en mes travaux. Je pense qu'en réalité je ne pourrais jamais vous remercier assez pour tout ce que vous avez fait... Vous étiez les proches de mon cœur. Je vous aime trop fort.*

# Table des matières

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

Chapitre I. Du matériau à la fibre optique, état de l'art et méthodes d'analyses.....	5
---	---

1. Verre .....	7
1.1. Structure du verre .....	7
Formateurs de réseau.....	8
Modificateurs de réseau .....	9
Intermédiaires de réseau .....	10
1.2. Méthode de fabrication de verres .....	11
1.2.1. Fusion des poudres dans un four classique et trempe (Melt – Quenching) .....	12
1.2.2. Fusion des poudres utilisant le laser CO <sub>2</sub> .....	13
1.2.2.A. Fusion CO <sub>2</sub> : La lévitation aérodynamique.....	14
1.2.2.B. Fusion CO <sub>2</sub> : Développement d'un procédé de synthèse en collaboration avec Cerinnov .....	15
1.2.3. Fabrication des verres à basse température par sol-gel .....	15
1.3. Caractérisation des verres .....	16
1.3.1. Caractérisations structurales.....	16
Diffraction de Rayons X (DRX) .....	16
Microscope Electronique à Balayage (MEB) .....	17
Microscope Electronique en Transmission (MET) .....	17
Spectroscopie Raman.....	18
1.3.2. Caractérisations thermiques.....	18
Viscosité du verre .....	19
Analyse Thermodifférentielle / Analyse Thermogravimétrique (ATD/TG) .....	20
Dilatation thermique .....	21
1.3.3. Caractérisations optiques .....	22
Loi Beer – Lambert .....	22
Transmission et Réflexion.....	23
Absorption .....	24
Fenêtre de transparence optique.....	25
Nombre d'Abbe ou le Coefficient de dispersion .....	27

1.4.	Verre pour l'optique .....	27
<b>2.</b>	<b>Vitrocéramique .....</b>	<b>29</b>
2.1.	Développement de la vitrocéramique .....	29
2.2.	Fabrication et thermodynamique de l'évolution de la phase cristalline.....	30
2.2.1.	Séparation des phases .....	31
2.2.2.	Théorie classique de nucléation et croissance des cristaux .....	32
	Nucléations homogène et hétérogène .....	33
	Croissance.....	35
2.2.3.	Contrôle de la structure de vitrocéramiques .....	37
2.3.	Caractérisation de la vitrocéramique.....	38
2.3.1.	Caractérisation structurale.....	38
	DRX .....	38
	Microscopie (MEB et MET) .....	39
2.3.2.	Caractérisation thermique.....	39
	ATD/TG (Taux de cristallisation) .....	39
	Dilatation thermique .....	40
2.3.3.	Caractérisation optique .....	41
	Transparence .....	41
	Emission .....	41
<b>3.</b>	<b>Fabrication des préformes .....</b>	<b>43</b>
3.1.	Description du procédé de synthèse de préforme.....	44
3.2.	Tour de consolidation.....	45
	<b>Conclusion.....</b>	<b>46</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>48</b>

## **Chapitre II. Fibres optiques à maintien de polarisation fonctionnalisées par une matrice vitreuse ..... 55**

<b>1.</b>	<b>Fibres optiques à maintien de polarisation à zones de contraintes fonctionnalisées .....</b>	<b>58</b>
1.1.	Contexte, fonctionnalisation des fibres optiques à maintien de polarisation .....	58
	Conception du Fiber Loop Mirrors pour la caractérisation des fibres PM.....	59
	Fabrication industrielle des préformes PM – Panda .....	60
1.2.	Conception d'une fibre optique à maintien de polarisation à zone de contraintes fonctionnalisables .....	61
	Nomenclature et profil d'indice de réfraction pour une fibre PM – Panda .....	61

	Etude de couplage des modes entre le cœur et les SAPs dans une fibre PM – Panda.....	63
<b>2.</b>	<b>Présentation de la matrice vitreuse <math>\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3</math>.....</b>	<b>64</b>
2.1.	Fabrication et caractérisation du verre SAL .....	65
2.2.	Propriétés thermomécaniques du verre SAL en comparaison avec des matériaux commerciaux .....	67
<b>3.</b>	<b>Réalisation d'une fibre optique à maintien de polarisation à base de verre SAL .....</b>	<b>69</b>
3.1.	Réalisation de la préforme.....	69
	Condition imposée pour le design de la préforme Panda – SAL .....	70
	Design de la préforme .....	71
3.2.	Fabrication de la fibre optique .....	72
3.3.	Caractérisations de propriétés optiques des fibres Panda – SAL et Panda – Air. 73	
	Profil d'indice de réfraction des fibres .....	73
	Transmission au sein des fibres.....	74
	Atténuation linéique des fibres .....	76
3.4.	Réalisation d'un interféromètre de Sagnac et mesure de la biréfringence.....	77
	Choix de la méthode de mesure de la biréfringence.....	77
	Préparation du FLM avec des fibres Panda – SAL et Panda – Air.....	78
	Mesure de la biréfringence des fibres Panda – SAL et Panda – Air .....	80
<b>4.</b>	<b>Réalisation d'une fibre optique à maintien de polarisation à base de verre SAL – Cuivre.....</b>	<b>82</b>
4.1.	Synthèses et caractérisations des verres SAL – Cuivre .....	82
4.2.	Fabrication et caractérisations d'une fibre optique à maintien de polarisation à base du verre SAL – Cuivre .....	85
	Caractérisation optique.....	86
	Mesure de la biréfringence .....	86
<b>5.</b>	<b>Démonstration d'un capteur fondé sur une fibre à maintien de polarisation à base de verre SAL .....</b>	<b>87</b>
5.1.	Etude de la sensibilité du capteur à la température.....	88
5.2.	Etude de la sensibilité du capteur à diverses déformations .....	89
5.2.1.	Sensibilité à la courbure.....	89
5.2.2.	Sensibilité à l'allongement.....	91
<b>6.</b>	<b>Discussion sur les performances des fibres optiques à maintien de polarisation à base de verre SAL .....</b>	<b>96</b>
6.1.	Présentation de la méthode de modélisation de la biréfringence induite par les zones de contraintes .....	96
	Présentation du module mécanique de simulation.....	96
	Présentation du Module optique de simulation .....	97



	Résultats et comparaisons avec les profils d'une fibre commercial et SAL .....	98
6.2.	Etude de l'influence de la taille des zones de contraintes sur la biréfringence.....	99
6.3.	Etude de l'influence de la position des zones de contraintes sur la biréfringence	100
<b>Conclusion .....</b>		<b>102</b>
<b>Bibliographie .....</b>		<b>104</b>

## **Chapitre III. Développement d'une matrice vitreuse SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GeO<sub>2</sub>..... 109**

<b>1.</b>	<b>Matrice vitreuse SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GeO<sub>2</sub>.....</b>	<b>111</b>
1.1.	Coefficient thermo-optique du matériau.....	113
1.2.	Effet Raman dans les fibres optiques contenant du phosphore .....	114
<b>2.</b>	<b>Etude de faisabilité d'un verre SPG et d'une fibre optique à cœur de ce matériau .....</b>	<b>115</b>
2.1.	Synthèse et caractérisation du matériau .....	115
	Synthèse.....	115
	Caractérisation du verre SPG .....	116
2.2.	Fabrication de la préforme et de la fibre optique .....	119
2.3.	Caractérisation de la fibre optique .....	120
	Caractérisation chimique .....	120
	Caractérisation optique.....	121
	Conclusion .....	123
<b>3.</b>	<b>Optimisations du protocole de synthèse et de la composition.....</b>	<b>124</b>
3.1.	Etude du système ternaire SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -GeO <sub>2</sub> .....	124
3.2.	Points retenus pour l'optimisation du protocole de synthèse .....	128
<b>4.</b>	<b>Etude des verres SPG incluant 10 et 20 % de phosphore.....</b>	<b>131</b>
4.1.	Fabrication des verres SPG_10P et SPG_20P.....	131
4.2.	Caractérisation des verres SPG_10P et SPG_20P .....	132
	Caractérisation structurale .....	132
	Caractérisation optique.....	134
<b>Conclusion et perspective .....</b>		<b>135</b>
<b>Bibliographie .....</b>		<b>137</b>

<b>Chapitre IV. Développement des fibres optiques vitrocéramiques.....</b>	<b>139</b>
<b>1. Les fibres vitrocéramiques : Quels intérêts ? .....</b>	<b>141</b>
Limitations des verres de silice .....	142
Avantages des fibres vitrocéramiques .....	143
Méthode d'insertion des nanoparticules / nanocristaux dans une fibre optique .....	143
Caractérisation des fibres vitrocéramiques.....	144
Effet de taille des nanoparticules sur les pertes optiques .....	144
Histoire de développement des fibres vitrocéramiques .....	145
<b>2. Matrice vitrocéramique <math>\text{MgSiO}_3</math> .....</b>	<b>150</b>
2.1. Fibre vitrocéramique à partir de la matrice $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ .....	150
Etude sur les fibres vitrocéramiques $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ .....	151
Simulation numérique par Dynamique Moléculaire .....	154
Performance du procédé MPIT pour les fibres vitrocéramique $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ .....	156
2.2. Différentes méthodes de préparation / fabrication du matériau initial .....	156
Méthode de synthèse : Melt – Quenching.....	157
Méthode de synthèse : Fusion des poudres par laser $\text{CO}_2$ .....	158
2.3. Fabrication et caractérisation des fibres vitrocéramiques.....	159
2.3.1. Fabrication des préformes et fibrages .....	159
2.3.2. Fibres vitrocéramiques obtenues .....	161
Caractérisation structurale .....	161
Caractérisation optique.....	163
2.4. Caractérisation de la fibre SM_P_V .....	164
2.5. Conclusion et perspective .....	166
<b>3. Matrice vitrocéramique <math>\text{ZnGa}_2\text{O}_4</math>.....</b>	<b>167</b>
3.1. Caractéristiques et performances des vitrocéramiques massives.....	168
Fabrication du matériau massif .....	168
Caractérisations structurales et thermiques.....	169
Caractérisations optique et spectroscopique .....	171
3.2. Fabrication de la fibre vitrocéramique .....	172
Préparation de la préforme et fibrage .....	172
Fibre optique obtenu .....	173
3.3. Caractérisation de la fibre SNZG .....	173
Caractérisation de composition chimique et l'état du cœur de la fibre.....	174
Caractérisation optique de la fibre vitrocéramique SNZG .....	176
3.4. Conclusion et perspective .....	179
<b>Conclusion.....</b>	<b>180</b>

<b>Bibliographie .....</b>	<b>182</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>187</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>191</b>
<b>Annexe I. Fabrication d'un verre de silice homogène dopé à l'oxyde de germanium par fusion laser CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>193</b>
Premier essai de fusion .....	194
Les résultats d'optimisation du protocole de FL.....	195
Conclusion .....	197
<b>Annexe II. Diffusion pendant le fibrage .....</b>	<b>199</b>
Lois physico-chimique de diffusion.....	199
L'effet de la diffusion sur le profil d'indice de réfraction.....	200
L'origine de gradient d'indice de réfraction dans les fibres multimatériaux.....	202
Conclusion et perspective .....	203
<b>Annexe III. Information complémentaire pour le Chapitre II.....</b>	<b>205</b>
Propriétés thermomécaniques des matériaux commerciaux .....	205
Approche simplifiée pour calculer l'indice de réfraction d'un verre .....	208
Explication de la technique d'échographie à ultrasons .....	209
<b>Bibliographie .....</b>	<b>211</b>

# Table des illustrations

<i>Figure I.1</i> : Structure schématique de tétraèdre de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , [Fanderlik_2013].....	9
<i>Figure I.2</i> : (a) et (b) Structures schématiques d'un réseau cristallin ordonné et désordonné de $\text{SiO}_2$ (les points noirs sont $\text{Si}^{4+}$ et les points creux sont $\text{O}^{2-}$ ), [Zachariasen_1932]. (c) Image du réseau bidimensionnel désordonné des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ : à gauche – schéma (Si en vert et O en rouge), à droite – image de microscope électronique en transmission de haute résolution d'une fine couche de silice amorphe, [Huang_2012].....	9
<i>Figure I.3</i> : (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si par introduction d'une molécule $\text{Na}_2\text{O}$ dans le réseau de silice, [Barton_2005]. (b) Structure schématique bidimensionnelle d'un réseau désordonné du verre sodosilicate, [Warren_1941].....	10
<i>Figure I.4</i> : Schéma de substitution de $\text{SiO}_2$ par l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ dans un verre silicate, [Barton_2005]. .....	11
<i>Figure I.5</i> : (a) Schéma montrant la variation du volume en fonction de la température pendant la fabrication des verres (trait plein représente le passage thermodynamique stable). (b) Influence de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition $T_g$ . .....	12
<i>Figure I.6</i> : Schéma des étapes principales de fabrication d'un verre par MQ. ....	13
<i>Figure I.7</i> : Schéma de four de lévitation aérodynamique du CEMHTI (a) [Morel_2010] (b) [Leydier_2010]. .....	14
<i>Figure I.8</i> : (a) Schéma [Hory_2010], (b) image et (c) thermoprofil de procès de fusion de matière minérale à Cerinno [Cerinno_2015]. .....	15
<i>Figure I.9</i> : Diffractogramme de la cristobalite ( $\text{SiO}_2$ cristalline) et du verre de silice. ....	16
<i>Figure I.10</i> : Image haute résolution et clichés de diffraction associées d'un assemblage (a) de verre amorphe Pyrex et (b) de silicium monocristallin, [Neuville_2013]. ....	17
<i>Figure I.11</i> : Spectre Raman d'un verre Libyen avec des modes vibrationnels du tétraèdre $\text{SiO}_4$ , [Le Losq_2012]. .....	18
<i>Figure I.12</i> : Variation de la viscosité de $\text{SiO}_2$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{GeO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3$ , [Mysen_2005].....	19
<i>Figure I.13</i> : Thermogramme schématique d'un verre obtenu par l'ATD/TG.....	20
<i>Figure I.14</i> : Courbe de dilatation thermique schématique d'un verre. ....	21
<i>Figure I.15</i> : Trois principales interactions du rayon lumineux avec le matériau. ....	22
<i>Figure I.16</i> : Spectre de transmission UV/Vis/IR des deux verres à vitre SGG Planilux et SGG Bronze, [Saint-Gobain Glass_2007]. .....	24
<i>Figure I.17</i> : (a) Spectre de transmission avec des bandes d'absorption dues à la présence de l'eau dans un verre 70 $\text{SiO}_2$ -30 $\text{Na}_2\text{O}$ , [Adams_1961]. (b) Spectre d'absorption des métaux de transition dans un verre, [Gambling_1976].....	25
<i>Figure I.18</i> : Spectre de transmission de silice amorphe (Fused Silica), [French_1992]. .....	26

<i>Figure I.19</i> : Structure électronique d'un matériau amorphe, [Saito_2000].	26
<i>Figure I.20</i> : Spectres de transmission de quelques verres optiques (a) pour le domaine UV et (b) pour le domaine IR, [Weber_2002].	28
<i>Figure I.21</i> : Relation entre l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe des verres (avec la nomenclature des verres par Schott), [Pérez_2004].	29
<i>Figure I.22</i> : Reproduction de cristaux observés dans des verres par Bontemps et Peligot, [Bontemps_1868], [Peligot_1862].	30
<i>Figure I.23</i> : Evolution schématique de la séparation des phases en fonction de la température et de la composition du verre (la zone blanche correspond au verre amorphe et la zone grise correspond aux cristaux), [Uhlmann_1976].	31
<i>Figure I.24</i> : Evolution schématique des profils de concentration pour illustrer la différence de mécanisme (a) pour la décomposition spinodale et (b) pour la nucléation – croissance avec ses morphologies, [Cahn_1968]. Où $C_a$ correspond à la composition du verre initial, $C_0$ à celle de la phase vitreuse après dévitrification et $C_a'$ à celle des cristallites.	32
<i>Figure I.25</i> : Schémas énergétiques illustrant le passage de l'état de liquide surfondu à celui de germes pour (a) la nucléation homogène et (b) la nucléation hétérogène.	34
<i>Figure I.26</i> : (a) Variation du travail de formation d'un germe sphérique et de ses deux composantes surfaciques et volumiques en fonction de son rayon. (b) La comparaison du travail de formation d'un germe pour la nucléation homogène et hétérogène.	35
<i>Figure I.27</i> : Schémas énergétiques illustrant le mécanisme de croissance des cristaux en passant de l'état liquide surfondu à l'état solide. Où $\Delta G_D$ est la variation d'énergie nécessaire à l'attachement d'un atome, $\Delta G_V$ est la variation d'énergie libre et $d_\lambda$ est la distance de saut.	36
<i>Figure I.28</i> : Evolution schématique du profil de concentration pendant la croissance des cristaux (ou le mûrissement d'Ostwald). Les particules ayant un rayon ( $r$ ) inférieur au rayon critique ( $r^*$ ) se dissolvent et nourrissent celles ayant un rayon supérieur à $r^*$ , [Zarzycki_1970]. Où $C_a$ correspond à la composition du verre initial, $C^*$ à celle de la phase vitreuse après dévitrification et $C_a'$ à celle des cristallites.	37
<i>Figure I.29</i> : (a) Evolution du taux de nucléation ( $I$ ) et la croissance ( $C$ ) en fonction de la température. (b) Schémas d'un procédé de fabrication d'une vitrocéramique. Où $N_{max}$ est la quantité maximale des nucléis à la température $T_N$ et $C_{max}$ est la concentration maximale des cristaux à $T_C$ dans la vitrocéramique.	38
<i>Figure I.30</i> : Diffractogramme de la vitrocéramique, phase cristalline correspond à $MgSiO_3$ .	39
<i>Figure I.31</i> : Thermogrammes schématiques d'un verre et d'une vitrocéramique (obtenue par le traitement thermique de ce verre) faits par l'ATD/TG.	40
<i>Figure I.32</i> : Spectre de luminescence du verre et de la vitrocéramique de composition $30SiO_2-15AlO_{1.5}-28PbF_2-22CdF_2-3.9GdF_3-0.1HoF_3-1YbF_3$ sous une excitation de 980 nm, [Qiu_2004].	42
<i>Figure I.33</i> : Schéma énergétique d'excitation et d'émission des cristaux $ZnGa_2O_4$ dopé $Cr^{3+}$ .	42

<i>Figure I.34</i> : Schéma des assemblages de la préforme par (a) la MPIT et (b) Poudre-in-tube.....	45
<i>Figure I.35</i> : (a) Schéma de tour de consolidation de Xlim. (b) Images d'une préforme avec la poudre de silice pure vitrifiée et non vitrifiée. (c) Image d'une préforme vitrifiée en polariscope pour mettre en évidence les éventuelles contraintes. ....	46
<i>Figure II.1</i> : Schéma de propagation des ondes au sein d'une fibre optique à maintien de polarisation (topologie « Panda »).....	58
<i>Figure II.2</i> : Illustration des trois principaux designs de fibres optiques à maintien de polarisation. ....	59
<i>Figure II.3</i> : Schéma de FLM couplé avec une fibre Hi-Bi. ....	60
<i>Figure II.4</i> : Etapes principales de fabrication industrielle des préformes pour les fibres PM – Panda, [Fujikura_2014]. ....	61
<i>Figure II.5</i> : Schéma d'une fibre PM – Panda avec la nomenclature. ....	62
<i>Figure II.6</i> : Image 2D du profil d'indice de la fibre PM – Panda commerciale. ....	62
<i>Figure II.7</i> : Dépendance de la fraction de puissance transmise dans le cœur de la fibre et dans les SAPs et l'atténuation théorique de la fibre Panda – SAL en fonction de la distance entre le cœur et le SAP. ....	64
<i>Figure II.8</i> : (a) Schéma de protocole de synthèse du verre SAL par MQ. (b) Image du verre SAL obtenu.....	65
<i>Figure II.9</i> : (a) Relation entre $T_g$ et $T_i$ pour différents verres, [Sakka_1971]. (b) Variation de la viscosité du verre SAL et de la silice, [Kobelke_2009]. ....	67
<i>Figure II.10</i> : Relations entre le coefficient de dilatation et (a) la $T_g$ et (b) la $T_r$ pour les différents verres commerciaux. ....	68
<i>Figure II.11</i> : Relations entre le coefficient de dilatation et la température de transition vitreuse pour certain verre.....	68
<i>Figure II.12</i> : Limitation du domaine monomode pour les différents diamètres du cœur de la fibre (en fixant une différence d'indice cœur – gaine à $0.5 \cdot 10^{-2}$ ). ....	70
<i>Figure II.13</i> : (a) Design de la préforme PM – Panda en utilisant la combinaison des méthodes Stack-and-Draw et MPIT et (b) image de sa réalisation. ....	71
<i>Figure II.14</i> : Images MEB – BSE des fibres (a) Panda – SAL et (b) Panda – Air. ....	72
<i>Figure II.15</i> : Images 3D du profil d'indice des fibres (a) Panda – SAL et (b) Panda – Air.....	74
<i>Figure II.16</i> : (a) Spectres de transmission des fibres Panda – SAL et Panda – Air avec les images de mode à $1.55 \mu\text{m}$ à la sortie des fibres (b) Panda – SAL et (c) Panda – Air. ....	75
<i>Figure II.17</i> : Images des modes de propagation à $1.55 \mu\text{m}$ pour la fibre Panda – SAL en injectant (a) dans le cœur de la fibre et (b) dans un des SAPs. ....	75
<i>Figure II.18</i> : (a) Spectres des pertes optiques pour 30 m des fibres Panda – SAL et Panda – Air ( $L_{cut-back} = 27 \text{ m}$ ). (b) Image et profil du mode pour la fibre Panda – SAL à $1.55 \mu\text{m}$ . ....	76

<i>Figure II.19</i> : Schéma d'un banc de mesure de biréfringence d'une fibre, [Folkenberg_2004].	77
<i>Figure II.20</i> : Schéma de FLM couplé avec une fibre Hi-Bi.	78
<i>Figure II.21</i> : Images des soudures des fibres Panda – SAL et Panda – Air avec une fibre SMF (a) avec le gonflement important et la déformation du cœur et (b) avec de faibles pertes par soudure.	80
<i>Figure II.22</i> : (a) Spectres de transmission des différentes longueurs de la fibre Panda – SAL insérée dans le FLM. (b) Variation de la biréfringence en fonction de la longueur d'onde pour les différentes longueurs de la fibre Panda – SAL.	81
<i>Figure II.23</i> : Spectres de transmission des fibres Panda – SAL et Panda – Air insérée dans les FLM.	81
<i>Figure II.24</i> : Images des verres SAL dopés CuO synthétisés par MQ.	83
<i>Figure II.25</i> : Spectres de transmission des verres SAL dopés CuO d'épaisseur 1.14 mm.	84
<i>Figure II.26</i> : (a) Images MEB – BSE de fibres Panda – SALC et (b) son image au microscope optique.	85
<i>Figure II.27</i> : Spectres de transmission sur 17 et 3 m et des pertes optiques ( $L_{cut-back} = 14$ m) de la fibre Panda – SALC.	86
<i>Figure II.28</i> : (a) Spectres de transmission des différentes longueurs de la fibre Panda – SALC insérée dans le FLM. (b) Variation de la biréfringence en fonction de la longueur d'onde pour les différentes longueurs de la fibre Panda – SALC.	87
<i>Figure II.29</i> : Schéma de FLM avec une fibre PM insérée pour les mesures de la sensibilité à la température.	88
<i>Figure II.30</i> : (a) Spectres de transmission de la fibre Panda – SAL insérée dans le FLM sous les différentes températures. (b) Dépendance du positionnement du pic interférométrique en fonction de la température pour la fibre Panda – SAL.	88
<i>Figure II.31</i> : Schéma de FLM monté sur une fibre PM pour les mesures de la sensibilité à la courbure.	89
<i>Figure II.32</i> : Spectres de transmission des fibres (a) Panda – SAL et (b) Panda – Commerciale sous les courbures de différents diamètres.	90
<i>Figure II.33</i> : Dépendance du positionnement du pic interférométrique en fonction de la longueur normalisé du capteur pour les fibres Panda – SAL et Panda – Commerciale.	91
<i>Figure II.34</i> : Schéma de FLM avec une fibre PM insérée pour les mesures de la sensibilité à l'allongement.	92
<i>Figure II.35</i> : (a) Spectres de transmission de la fibre Panda – SAL insérée dans le FLM sollicité en traction. (b) Dépendance du positionnement du pic interférométrique en fonction des contraintes appliquées pour les différentes longueurs de la fibre Panda – SAL.	92
<i>Figure II.36</i> : Dépendance de la sensibilité du capteur en fonction de la longueur normalisée de la fibre Panda – SAL.	93

<i>Figure II.37</i> : Simulation de distribution des forces de von Mises sur le profil des fibres (a) Panda – Commerciale et (b) Panda – SAL. (c) Simulation des modes propagés au cœur de la fibre Panda – Commerciale (montrer les modes $LP_{01}^x$ et $LP_{01}^y$ ).....	98
<i>Figure II.38</i> : Evolution de la biréfringence des fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL en fonction (a) de la taille des SAPs et (b) de la section efficace. ....	99
<i>Figure II.39</i> : Evolution de la biréfringence de fibre Panda – SAL en fonction du diamètre des SAPs avec les images et des profils de distribution des forces de von Mises. ....	100
<i>Figure II.40</i> : Evolution de la biréfringence des fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL en fonction de la distance entre le cœur et un des SAPs. ....	101
<i>Figure III.1</i> : Les diagrammes de phase des systèmes binaires (a) $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , [Tien_1962] et (b) $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ , [Kracek_1930].....	112
<i>Figure III.2</i> : (a) Schéma du protocole de synthèse du verre SPG par MQ. (b) Image du verre SPG obtenu. ....	116
<i>Figure III.3</i> : (a) Cartographie des atomes présents dans le verre SPG. (b) Spectre d'EDS pour le verre SPG obtenu.....	117
<i>Figure III.4</i> : Spectres Raman du verre SPG.....	118
<i>Figure III.5</i> : Images de la fibre SPG prise au microscope optique. ....	120
<i>Figure III.6</i> : (a) Image MEB – BSE du cœur de la fibre SPG. (b) Spectre d'EDS pris pour le cœur de la fibre SPG. (c) Distribution de phosphore dans la fibre SPG. ....	121
<i>Figure III.7</i> : Profil d'indice de réfraction mesuré de la fibre SPG.....	121
<i>Figure III.8</i> : (a) Spectres de transmission de la fibre SPG (0.44 et 0.73 m de la fibre) avec les images prises par la caméra CCD Silicon pour les modes (b) $LP_{11}$ et (c) $LP_{01}$ .....	122
<i>Figure III.9</i> : Spectre des pertes optiques pour 0.73 m de la fibre SPG ( $L_{\text{cut-back}} = 0.29$ m). 123	
<i>Figure III.10</i> : Schéma de système ternaire SPG avec les différentes compositions à étudier.....	125
<i>Figure III.11</i> : Schéma du protocole simplifié de synthèse du verre SPG par MQ.....	125
<i>Figure III.12</i> : Système ternaire du verre SPG avec les images des verres fabriqués. ....	126
<i>Figure III.13</i> : Système ternaire du verre SPG avec les observations de (a) coloration et (b) viscosité du verre, (c) contraintes et (d) choque thermique, et (e) perte de masse. ....	127
<i>Figure III.14</i> : Thermogramme du mélange des précurseurs du verre SPG en fonction de la température. ....	129
<i>Figure III.15</i> : Thermogramme du mélange des précurseurs du verre SPG en fonction du temps. ....	130
<i>Figure III.16</i> : (a) Schéma du protocole complait de synthèse du verre SPG par MQ. Images des verres (b) SPG_10P et (c) SPG_20P. ....	132
<i>Figure III.17</i> : (a) Spectres de transmission des verres SPG_10P et SAP_20P d'épaisseur 1.11 mm et les images d'échantillons des verres (b) SPG_10P et (c) SPG_20P. ....	135
<i>Figure IV.1</i> : Schéma de positionnement des longueurs d'onde d'émission des lasers. ....	142



<i>Figure IV.2</i> : Dépendance des pertes Rayleigh de diamètre des particules, calculées par équation (IV.1) pour une longueur d'onde de 1550 nm et une densité de particules de $10^{20} \text{ m}^{-3}$ , [Neuville_2013]. La ligne rouge représente l'atténuation minimale de silice, et la ligne verte l'atténuation acceptable des fibres vitrocéramiques. ....	145
<i>Figure IV.3</i> : Pertes optiques mesurées par cut-back sur 3 m de la fibre vitrocéramique et de la fibre vitreuse parente. La figure montre également la différence des pertes entre la fibre vitrocéramique et la fibre vitreuse pour quantifier l'effet des cristaux sur les pertes de propagation, [Tick_1998]. ....	146
<i>Figure IV.4</i> : Résultats de caractérisation des fibres vitrocéramiques obtenues par le traitement thermique des fibres vitreuses ( $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{AlO}_{3/2}\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}17\text{PbF}_2\text{-}4\text{YF}_3\text{-}5\text{ZnF}_2$ dopé 500 ppm de $\text{TmF}_3$ ) à $460^\circ\text{C}$ pendant 50 min (a) et à $470^\circ\text{C}$ pendant 60 min (b). Où (1) le spectre des pertes optiques pour la fibre vitrocéramique et la différence des pertes optiques avec la même fibre vitreuse, (2) la distribution de taille des particules et (3) l'image MET, [Tick_2000]. ....	147
<i>Figure IV.5</i> : Spectres d'absorption de verre, de vitrocéramique massive et de fibre vitrocéramique dopés 0.5 % mas. $\text{Ni}^{2+}$ avec la transition $^3A_2/^3T_2$ déplacée pour les vitrocéramiques, [Samson_2002]. ....	147
<i>Figure IV.6</i> : Résultats sur les fibres dopées magnésium (a) avec 0.1 % mol. et (b) avec 1 % mol. de Mg. Où (1) distribution de la taille des cristaux, (2) image MEB – BSE correspondant, [Blanc_2011]. ....	152
<i>Figure IV.7</i> : Images de distribution spatiale de Si, P, Mg et Er mesurée par SIMS pour les fibres dopées magnésium (a) avec 0.1 % mol. et (b) avec 1 % mol, [Dussardier_2012]. ....	152
<i>Figure IV.8</i> : (a) Spectres des pertes optiques expérimentales et calculées pour la fibre avec 0.1 % de Mg. (b) Spectres d'émission des fibres avec 0.1 % et 1 % de Mg ( $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ ). (c) Spectres de temps de vie des fibres avec 0.1 % et 1 % de Mg ( $\lambda_{ém} = 1550 \text{ nm}$ , $\lambda_{exc} = 980 \text{ nm}$ ), [Blanc_2011]. ....	153
<i>Figure IV.9</i> : (a) Schéma des trois étapes de synthèse pour la simulation numérique. La distribution des atomes de Mg à chaque étape : (b) initiale (mélange des précurseurs), (c) dans le liquide fondu et après la trempe du matériau. ....	154
<i>Figure IV.10</i> : (a) Distribution des cristaux obtenus pour les compositions avec 10 et 2 % de MgO (Mg en vert et Si en jaune). (b) Distribution des tailles des cristaux obtenus pour 5 et 2 % de MgO. ....	155
<i>Figure IV.11</i> : Distribution d'Er dans les compositions avec 10 et 5 % de MgO (Mg en vert et Er en marron). ....	155
<i>Figure IV.12</i> : Le diagramme de phase (calculé) du système binaire $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ , [Jung_2005] (étoile bleu présente le positionnement de la composition utilisée pour la synthèse par MQ à $1700^\circ\text{C}$ ). ....	157
<i>Figure IV.13</i> : (a) Schéma du protocole de synthèse du matériau SM par MQ. (b) Diffractogramme sur la poudre de matériau obtenu par MQ. (c) Images du matériau SM. ....	158

<i>Figure IV.14</i> : (a) Diffractogramme sur poudre de matériau obtenu par Fusion Laser CO <sub>2</sub> . (b) Images de vitrocéramique SM. (c) Images MEB – BSE de la vitrocéramique massive.....	159
<i>Figure IV.15</i> : Images des zones vitrifiées de la préforme avec (a) la poudre SM (mélange simple des précurseurs) et (b) la poudre SM (préparée par MQ).....	161
<i>Figure IV.16</i> : Images des fibres SM prises (a) au microscope optique (en réflexion et transmission) et (b) au MEB – BSE. ....	162
<i>Figure IV.17</i> : Images MEB – SE et cartographies pour les atomes de Si et de Mg sur (a) la fibre SM_P et (b) la fibre SM_FL. ....	163
<i>Figure IV.18</i> : (a) Images MEB – BSE et (b) cartographie de la fibre SM_P_V. ....	164
<i>Figure IV.19</i> : Image 3D du profil d'indice de la fibre SM_P_V. ....	165
<i>Figure IV.20</i> : (a) Spectres de transmission de la fibre SM_P_V (0.4 et 0.7 m de la fibre) avec (b) et (c) les images correspondantes prises par la caméra CCD Silicon. ....	165
<i>Figure IV.21</i> : Spectre des pertes optiques pour 0.7 m de la fibre SM_P_V ( $L_{cut-back} = 0.3$ m).....	166
<i>Figure IV.22</i> : Thermodiffractogramme in situ de la poudre de verre SNZG avec l'apparition des pics de la structure spinelle ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , [Chenu_2014]. ....	169
<i>Figure IV.23</i> : Images MET en champ claire (a) du verre SNZG et les vitrocéramiques obtenues par le traitement thermique à (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C et (f) 1200°C. (g) Distribution de la taille des cristaux ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> pour les vitrocéramiques cristallisées à 900, 1000 et 1100°C, [Chenu_2014]. ....	170
<i>Figure IV.24</i> : (a) Image STEM – HAADF et (b) son STEM – EDS profil de la composition atomique d'un cristal ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> élaboré à 1000°C, [Chenu_2014]. ....	171
<i>Figure IV.25</i> : (a) Spectres de transmission mesurés pour le verre SNZG et les vitrocéramiques élaborées à 900, 1000 et 1100°C avec la transmission maximale ( $T_{max}$ ) calculée théoriquement et les images des échantillons (épaisseur d'échantillons est 1.5 mm). (b) Spectre de temps de vie d'émission à 696 nm avec une excitation à 410 nm pour la vitrocéramique élaborée à 1000°C. (c) Les spectres de luminescence de courte et longue durées pour la même vitrocéramique ( $\lambda_{exc} = 410$ nm). (d) Images d'échantillon sous la lumière naturelle, au moment d'excitation et pendant la luminescence de longue durée, [Chenu_2014]. ....	172
<i>Figure IV.26</i> : Images des fibres SNZG réalisées : (a) $\varnothing_{cœur}/\varnothing_{fibre} \sim 15/130$ nm, (b) $\varnothing_{cœur}/\varnothing_{fibre} \sim 35/196$ nm, et (c) en longueur. ....	173
<i>Figure IV.27</i> : (a) Images de la fin de la préforme SNZG après le fibrage. (b) Son diffractogramme sur la poudre avec la présence des pics correspondants à ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	173
<i>Figure IV.28</i> : Image MEB sur la fibre SNZG avec le marquage des trois zones d'analyse. ....	174
<i>Figure IV.29</i> : Images MEB-HR de la fibre SNZG avec le zoom à l'interface cœur – gaine (SPCTS). ....	175
<i>Figure IV.30</i> : Images MET en champ claire de la fibre SNZG broyée avec des cristaux ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (CEMHTI). ....	175
<i>Figure IV.31</i> : Image 3D du profil d'indice de la fibre SNZG.....	176

<i>Figure IV.32 : (a) Spectre de transmission de la fibre SNZG avec les images à la sortie de la fibre (b) à 800 nm et (c) à 1.55 <math>\mu\text{m}</math>.....</i>	177
<i>Figure IV.33 : Images des modes à la sortie d'une fibre SNZG à 1.55 <math>\mu\text{m}</math> pour sa position droite ou courbée. ....</i>	178
<i>Figure IV.34 : Images des modes à la sortie d'une fibre SNZG à 1.55 <math>\mu\text{m}</math> et à la sortie d'une fibre commerciale multimode à gradient d'indice. ....</i>	178
<i>Figure IV.35 : (a) Image MET en champ claire de la fibre SNZG polie, (b) et (c) images SAED pour deux zones au cœur de la fibre (CEMHTI). ....</i>	180
<i>Figure A.I.1 : Diagramme de phase du système binaire <math>\text{SiO}_2\text{-GeO}_2</math>, [Kracek_1930].....</i>	194
<i>Figure A.I.2 : (a) Image du verre SG obtenu et (b) son images pris par MEB – BSE (les traits blancs correspondent à une phase riche à germanium). ....</i>	195
<i>Figure A.I.3 : Représentation du protocole de synthèse du verre SG par la fusion des poudres par le laser <math>\text{CO}_2</math>. ....</i>	196
<i>Figure A.I.4 : (a) Images MEB – BSE et (b) cartographies pour les atomes de Si et de Ge du verre SG obtenu par FL en utilisant le protocole optimisé. ....</i>	196
<i>Figure A.I.5 : (a) Spectres de transmission du verre SG d'épaisseur 2.11 mm et (b) l'image d'échantillon du verre. ....</i>	197
<i>Figure A.II.1 : Profils d'indices idéal et altéré par la diffusion de fibres optiques multimatériaux. ....</i>	201
<i>Figure A.II.2 : (a) Profils d'indices de réfraction des fibres multimatériaux à cœur SAL et (b) valeurs maximales des différences d'indices de réfraction en fonction du diamètre du cœur (les différentes formes des points correspondent aux différentes campagnes de fibrages).....</i>	201
<i>Figure A.II.3 : Mesures EDS effectuées sur les fibres multimatériaux à cœur SAL et gaine de silice. ....</i>	202
<i>Figure A.III.1 : Dispositif ultrasons haute fréquence pour la mesure du module d'Young à l'échelle locale, [Huger_2008]. ....</i>	209

# Table des tableaux

<i>Tableau I.1</i> : Comparaison des deux méthodes de synthèse des verres à haute température.	13
<i>Tableau I.2</i> : Points fixes de viscosité, [Barton_2005], [Zarzycki_1982].....	19
<i>Tableau I.3</i> : Composition (en % massique) de quelques verres industriels, [Zarzycki_1982].	27
<i>Tableau I.4</i> : Comparaison des deux processus de cristallisation des verres à haute température. ....	32
<i>Tableau I.5</i> : Comparaison des principales méthodes de fabrication des préformes optiques.	43
<i>Tableau II.1</i> : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la matrice SAL. ....	65
<i>Tableau II.2</i> : Propriétés du verre SAL en comparaison avec la silice.....	66
<i>Tableau II.3</i> : Composition et caractéristiques de SiO <sub>2</sub> , SAL et les verres commerciaux. ....	69
<i>Tableau II.4</i> : Dimensions caractéristiques des fibres Panda (fabriquées et théorique).....	73
<i>Tableau II.5</i> : Paramètres de protocole de soudure pour une fibre Panda – SAL en comparaison avec les paramètres pour une fibre SMF, où TF est le temps de fusion en <i>s</i> et CF est le courant de fusion en <i>mA</i> . ....	79
<i>Tableau II.6</i> : Caractéristiques des fibres Panda – Air, Panda – SAL et Panda – Commerciale. ....	82
<i>Tableau II.7</i> : Composition des verres SAL dopés CuO.....	83
<i>Tableau II.8</i> : Propriété des verres SAL dopés CuO.....	84
<i>Tableau II.9</i> : Dimensions caractéristiques de la fibre Panda – SALC. ....	85
<i>Tableau II.10</i> : Résultats de mesure d’allongement pour les différents rapports des longueurs de la fibre Panda – SAL utilisé et leurs sensibilités. ....	93
<i>Tableau II.11</i> : Données géométriques des fibres et caractéristiques des capteurs à base des fibres Panda – Air, Panda – SAL et Panda – Commerciale. ....	95
<i>Tableau II.12</i> : Définition des différents paramètres mécaniques des éléments étudiés dans le module « Déformations Planes » de COMSOL.....	97
<i>Tableau III.1</i> : Coefficient thermo-optique des différents matériaux inorganiques. ....	113
<i>Tableau III.2</i> : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la matrice SPG.....	115
<i>Tableau III.3</i> : Composition massique (théorique et expérimentale) du verre SPG. ....	117
<i>Tableau III.4</i> : Composition massique (théorique et expérimentale) les verres SPG.....	132
<i>Tableau III.5</i> : Coefficients de dilatation thermique et températures de transition vitreuse des verres SPG.....	134
<i>Tableau IV.1</i> : Comparaison des trois méthodes d’insertion des nanoparticules ou des nanocristaux dans une fibre optique.....	143
<i>Tableau IV.2</i> : Développement des vitrocéramiques pour l’optique.....	148
<i>Tableau IV.3</i> : Développement des fibres vitrocéramiques. ....	148

<i>Tableau IV.4</i> : Résultats de simulations numériques par Dynamique Moléculaire – Influence de la concentration en MgO. ....	155
<i>Tableau IV.5</i> : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la matrice SiO <sub>2</sub> -MgO. ....	156
<i>Tableau IV.6</i> : Abréviations pour les fibres SiO <sub>2</sub> -MgO (SM). ....	160
<i>Tableau IV.7</i> : Dimensions des fibres SM fabriquées et tailles des cristaux contenus. ....	162
<i>Tableau IV.8</i> : Comparaison de composition atomique du verre SNZG avec trois zones au cœur de la fibre SNZG. ....	174
<i>Tableau A.III.1</i> : Composition et caractéristiques de SiO <sub>2</sub> , SAL et les matériaux commerciaux, où R et M sont les éléments alcalins et alcalino-terreux, [ <i>Weber_2002</i> ]. ....	206
<i>Tableau A.III.2</i> : Coefficients de Gladstone et les masses volumiques de quelques oxydes pour une longueur d'onde de 589.3 nm et pour une température de 25°C. ....	208

# Liste des abréviations

ASE	Amplified Spontaneous Emission (source laser)
ATD/TG	Analyse Thermodifférentielle / Thermogravimétrie
BSE	Back-Scattered Electrons (électrons rétrodiffusés)
CNT	Classical Nucleation Theory (Théorie Classique de la Nucléation)
DRX	Diffraction de Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (analyse dispersive en énergie)
FBG	Fiber Bragg Grating (fibre à réseau de Bragg)
FL	Fusion Laser CO <sub>2</sub>
FLM	Fiber Loop Mirrors
FOM	Fibre Optique Multimatériaux
Hi-Bi	High Birefringence (haute birefringence)
LPG	Fiber Long-Period Grating (fibre à réseau longue période)
MCVD	Modified Chemical Vapor Deposition
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MET	Microscope Electronique en Transmission
MPIT	Modified Powder-in-Tube Technique
MQ	Melt – Quenching (fusion – trempe)
OSA	Optical Spectrum Analyzer (analyseur de spectre)
OTDR	Optical Time Domain Refractometer
PCF	Photonic Crystal Fiber
PM	Polarization-Maintaining optical fiber (fibre à maintien de polarisation)
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SAL	Matrice vitreuse SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SALC	Matrice vitreuse SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1 % mol. CuO
SAPs	Stress – Applying Parts (zones des contraintes)
SE	Secondary Electrons (électrons secondaires)
SG	Matrice vitreuse SiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub>
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry (spectrométrie de masse à ionisation secondaire)
SM	Matrice SiO <sub>2</sub> -MgO
SMF	Single-Mode optical Fiber (fibre monomode)
SNZG	Matrice vitreuse SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-ZnO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SPG	Matrice vitreuse SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -GeO <sub>2</sub>
TR	Terres Rares



# Principaux symboles et constantes physique

$A$	Absorption (%)
$B$	Biréfringence
$dn/dT$	Coefficient thermooptique ( $K^{-1}$ )
$E$	Module de Young ( $Pa$ )
$n$	Indice de réfraction
$n_{eff}$	Indice de réfraction effective
$ON$	Ouverture Numérique
$R$	Réflexion (%)
$T$	Température ( $^{\circ}C$ ou $K$ )
$T$	Transmission (%)
$T_c$	Température de cristallisation ( $^{\circ}C$ )
$T_f$	Température de fusion ( $^{\circ}C$ )
$T_g$	Température de transition vitreuse ( $^{\circ}C$ )
$T_r$	Température de ramollissement ou point de Littleton ( $^{\circ}C$ )
$\alpha$	Pertes optiques ( $dB/m$ )
$\alpha_L$	Coefficient de dilatation linéaire ( $K^{-1}$ ou $^{\circ}C^{-1}$ )
$\alpha_{\lambda}$	Coefficient d'absorption ( $cm^{-1}$ )
$\varepsilon$	Contrainte appliquée sur la fibre ( $\mu\varepsilon$ )
$\eta$	Viscosité ( $Pa \cdot s$ )
$\lambda$	Longueur d'onde ( $nm$ )
$\lambda_c$	Longueur d'onde de coupure ( $nm$ )
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\rho$	Densité ( $kg/m^3$ )





# Introduction générale

L'objectif de cette thèse est le développement de nouvelles matrices vitreuses pour la fonctionnalisation de fibres optiques. L'ajout de nouveaux matériaux dans le cœur comme dans la gaine de la fibre optique permet d'apporter de nouvelles propriétés ou d'améliorer ses performances. Cette démarche nécessite la mise en œuvre de procédés de fabrication tels que le Melt – Quenching ou la Fusion  $\text{CO}_2$ , adaptés à chaque composition et combinaison de matériaux. Cette approche totalement nouvelle à Xlim a débuté avec le début de mes recherches, et a nécessité l'acquisition de savoirs faire et de connaissances portant sur la synthèse et la caractérisation des matrices vitreuses, non disponibles à ce moment. L'étude des propriétés des matériaux a également permis d'apporter une démarche de sélection des matériaux vitreux et vitrocéramiques présentant un intérêt dans le domaine des fibres optiques. Cette thèse complète les travaux réalisés à Xlim visant à intégrer et maîtriser toutes les étapes de fabrication de fibres optiques innovantes, de la synthèse des matériaux jusqu'à la caractérisation des fibres.

La technologie de fabrication des fibres optique à partir de poudres utilisée au cours de ce travail (à savoir le MPIT, Modified Powder-in-Tube Technique) autorise une grande souplesse au niveau de la nature des matériaux utilisés, une facilité de fabrication des préformes à partir des poudres de matériaux fonctionnalisés et une sélection des zones fonctionnalisées dans la préforme. Ce procédé a été développé à Xlim par S. Leparmentier au cours de sa thèse entre 2007 et 2010, pendant laquelle elle a démontré la fabrication de fibres de géométries simples (cœur en verre fonctionnalisé et gaine en silice) et complexes (cœur en verre fonctionnalisé entouré de couronnes d'air et d'une gaine de silice), [Leparmentier\_2010]. Les verres utilisés dans ses travaux ont été soit obtenus par le biais de collaboration, soit achetés. L'installation des procédés de fabrication et l'acquisition des savoir-faire nécessaires à la fabrication des verres utilisés au laboratoire font partie des tâches accomplies au cours de mes travaux de thèse. Cela a permis au laboratoire de compléter sa chaîne de fabrication des fibres optiques innovantes.

La méthode MPIT développée à Xlim [Auguste\_2014] est inspirée de plusieurs travaux. L'insertion d'une poudre de verre à l'intérieur d'un tube destiné à être fibré est pour la première fois proposée en 1995 par Ballato *et al.*, [Ballato\_1995]. Par la suite, Pedrido *et al.* ont démontré en 2005 la possibilité de fabriquer une préforme en remplissant de poudre de silice l'espace entre un cœur et la gaine afin d'augmenter l'épaisseur de la gaine, [Pedrido\_2005]. Cette souplesse dans la fabrication des préformes est un avantage majeur de ce procédé. En revanche, il impose que les matériaux du cœur et de la gaine aient des températures de fibrages compatibles entre elles. De plus étant donné les températures élevées lors du fibrage et la viscosité faible des verres à ces températures, on observe d'importants phénomènes de diffusion d'espèces entre la gaine et le cœur de la fibre. Cela doit être

pris en compte lors du choix des matériaux et nécessite une adaptation des compositions et du procédé de fabrication pour compenser ces effets.

Les fibres optiques standards sont constituées d'une gaine en silice et d'un cœur vitreux de silice dopée germanium à hauteur de quelques pourcents. Dans ce cas-ci, la gaine et le cœur de la fibre optique ont des compositions chimiques très proches l'une de l'autre. La méthode de fabrication privilégiée est une voie vapeur, comme la MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) car elle permet d'atteindre des niveaux de performances (en termes d'atténuation) plus élevées. La mise en œuvre de verres très différents entre la gaine et le cœur est délicate par cette méthode. Par contre certaines applications nécessitent une concentration de dopants plus élevée, voir même l'utilisation de verres de natures différentes (lorsque le niveau de dopage dépasse plusieurs pourcents, il est raisonnable de considérer que le verre dopé est de nature différente du verre non dopé), ce qui n'a pas été réalisable par MCVD. Le procédé MPIT à l'inverse impose peu de limites quant à la nature des matériaux du cœur de la fibre, tant que celui-ci est synthétisable et broyable sous forme de poudre.

D'autres exemples de fibres optiques multimatériaux à cœurs vitrocéramiques ou cristallins ont été développées récemment et ouvrent des nouvelles possibilités de fonctionnalisation des fibres optiques. En 2006 Huang *et al.* ont fabriqué une fibre cristalline à cœur YAG :Cr<sup>3+</sup> cristallin en utilisant la méthode rod-in-tube [Huang\_2006]. En 2009 Scott *et al.* ont présentés une fibre cristalline à cœur de silicium fabriquée en utilisant la méthode powder-in-tube [Scott\_2009]. Ces fibres cristallines sont d'un intérêt industriel majeur puisqu'elles peuvent être utilisées dans de nombreux domaines comme les lasers de fortes puissances (découpe, usinage), les capteurs et les amplificateurs. Cependant, ces fibres présentent des pertes importantes et leur fabrication est complexe et lente du fait de la difficulté d'obtenir des monocristaux. En 1998 Tick *et al.* ont fabriqué une fibre vitrocéramique et ont proposé les conditions nécessaires à la propagation dans le cœur d'une fibre vitrocéramique, [Tick\_1998]. Ensuite en 2002, Samson *et al.* ont montré la possibilité de transférer les propriétés spectroscopiques d'une vitrocéramique massive dopée à une fibre à cœur vitrocéramique [Samson\_2002]. L'avantage principal des fibres vitrocéramiques est la combinaison des performances spectroscopiques d'un cristal avec la facilité et la flexibilité de fabrication d'un verre. Cependant il est indispensable de contrôler la taille des cristaux formés dans le cœur de la fibre pour maîtriser leurs niveaux de pertes optiques.

L'utilisation de matériaux différents permet de découvrir de nouvelles propriétés implantables dans les fibres optiques, ce qui permet d'améliorer leurs performances et d'ouvrir de nouvelles applications. Une compréhension fine des propriétés du matériau à l'état massif et dans la fibre optique doit permettre, à terme, d'intégrer le choix des matériaux au design de la fibre optique.

Dans le premier chapitre, on propose d'introduire les connaissances autour de la chimie des matériaux vitreux et vitrocéramiques permettant la compréhension des relations entre la structure, les propriétés et le procédé de fabrication. Les notions de base utilisées pour le fibrage des préformes faites par MPIT et les propriétés des fibres optiques sont détaillées dans le rapport de thèse de

S. Leparmentier, [*Leparmentier\_2010*]. Le choix des compositions, des procédés de fabrication et des méthodes de caractérisations seront discutés de sorte à mettre en évidence la complexité de ces systèmes et l'importance de la chimie dans la fabrication des fibres optiques.

Dans le second chapitre, nous présenterons une solution pour fonctionnaliser la gaine d'une fibre optique avec une matrice vitreuse. Pour cela, nous avons choisi de réaliser une fibre optique à maintien de polarisation composée de deux zones de contraintes dans lesquelles une matrice vitreuse peut être insérée. Nous avons conçu une fibre optique qui permet l'emploi d'une matrice vitreuse ayant un indice de réfraction supérieur à celui de la gaine optique (silice) et un coefficient d'absorption importante. Ces caractéristiques sont en opposition avec celles requises pour une fibre optique à maintien de polarisation. Ce design original permet d'élargir le choix de la matrice vitreuse pour constituer les zones de contraintes fonctionnalisées. Nous avons réalisé une fibre optique avec une matrice vitreuse du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  placée dans les zones de contraintes de la fibre. Nous présenterons le procédé de fabrication mis en place fondé sur les méthodes Stack-and-Draw et MPIT, ainsi que les propriétés optiques des fibres optiques réalisées. Nous avons ensuite étudié les propriétés de ces fibres pour réaliser des capteurs. Plus précisément, nous avons étudié les performances de capteurs fondés sur un montage semblable à un interféromètre de Sagnac. Les performances de ces capteurs ont été mesurées et comparées avec celles obtenues par un capteur à fibre optique à maintien de polarisation commerciale. Enfin, des simulations numériques ont été réalisées pour nous permettre de discuter des voies d'améliorations des performances des fibres optiques fabriquées.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons le développement et l'élaboration de la matrice vitreuse  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ , par le procédé Melt – Quenching. Il s'agit de concevoir une matrice vitreuse originale ayant des performances attendues, de définir ainsi la meilleure composition du verre pour trouver le meilleur compromis entre faisabilité, transparence, fibrabilité. Nous présentons l'étude du système ternaire et l'optimisation du protocole de synthèse de ce verre pour améliorer sa qualité. Cette matrice vitreuse peut être potentiellement intéressante pour des applications dans les domaines des capteurs et des lasers et amplificateurs.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons des fibres optiques à cœurs vitrocéramiques, qui sont un sujet d'études assez récent et qui présentent un grand intérêt pour les domaines des amplificateurs et des lasers à fibres optiques. Tout d'abord, nous expliquerons leurs avantages par rapport aux lasers à fibre existants, puis mettrons en évidence les limitations des matrices vitreuses pour les applications souhaitées. Deux fibres optiques à base de deux vitrocéramiques seront étudiées. L'étude de la première fibre vitrocéramique, comportant des cristaux de  $\text{MgSiO}_3$  (matrice initiale du cœur  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ), portera sur l'effet de différents procédés de préparation du matériau et du fibrage sur la taille des cristaux dans le cœur de la fibre. Cette étude nous a permis de vérifier la faisabilité d'élaboration de fibres vitrocéramiques par le procédé MPIT. La deuxième fibre vitrocéramique est

basée sur la matrice  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  contenant des cristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  en possédant un degré élevé de cristallisation. Les premiers résultats de mes recherches ont été très encourageants, ce qui a permis de monter un projet ANR (FOCAL) entre le CEMHTI à Orléans, le SPCTS et Xlim à Limoges, et se poursuivent avec la thèse de D. Pomarede.

- [Auguste\_2014] J. L. Auguste, G. Humbert, S. Leparmentier, M. Kudinova, P. O. Martin, G. Delaizir, K. Schuster, D. Litzkendorf, « Modified Powder-in-Tube Technique based on the consolidation processing of powder materials for fabricating specialty optical fibers », *Materials*, 7, p. 6045-6063, 2014.
- [Ballato\_1995] J. Ballato, E. Snitzer, « Fabrication of fibres with high rare-earth concentrations for Faraday isolator applications », *Appl. Optics*, 34 (30), p. 6848-6854, 1995.
- [Huang\_2006] Y. C. Huang, Y. K. Lu, J. C. Chen, Y. C. Hsu, Y. M. Huang, S. L. Huang, W. H. Cheng, « Broadband emission from Cr-doped fibers fabricated by drawing tower », *Opt. Soc. Amer.*, 14, p. 8492-8497, 2006.
- [Leparmentier\_2010] S. Leparmentier, « Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre / silice ou verre / air / silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres », Manuscrit de thèse, Université de Limoges, 221 pages, 2010.
- [Pedrido\_2005] C. Pedrido, Daetwyler Fiber Optics SA, « Optical fiber and its preform as well as method and apparatus for fabrication them », Patent WO 2005102947 A1, 2005.
- [Samson\_2002] B. N. Samson, L. R. Pincney, J. Wang, G. H. Beall, N. F. Borrelli, « Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber », *Opt. Lett.*, 27 (15), p. 1309-1311, 2002.
- [Scott\_2009] B. L. Scott, K. Wang, G. Pickell, « Fabrication of n-type silicon optical fibers », *IEEE Photonics Technology Letters*, 21 (24), p. 1798-1800, 2009.
- [Tick\_1998] P. A. Tick, « Are low-loss glass-ceramic optical waveguides possible? », *Opt. Lett.*, 23 (24), p. 1904-1905, 1998.

# Du matériau à la fibre optique, état de l'art et méthodes d'analyses

---

---

## Sommaire

---

---

<b>1.</b>	<b>Verre .....</b>	<b>7</b>
1.1.	Structure du verre .....	7
1.2.	Méthode de fabrication de verres .....	11
1.3.	Caractérisation des verres .....	16
1.4.	Verre pour l'optique .....	27
<b>2.</b>	<b>Vitrocéramique .....</b>	<b>29</b>
2.1.	Développement de la vitrocéramique .....	29
2.2.	Fabrication et thermodynamique de l'évolution de la phase cristalline.....	30
2.3.	Caractérisation de la vitrocéramique.....	38
<b>3.</b>	<b>Fabrication des préformes .....</b>	<b>43</b>
3.1.	Description du procédé de synthèse de préforme.....	44
3.2.	Tour de consolidation.....	45
	<b>Conclusion .....</b>	<b>46</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>48</b>



L'objectif de ce chapitre est de définir les notions de bases nécessaires à la compréhension des chapitres suivants et notamment d'introduire les définitions autour des matériaux qui vont être synthétisés par la suite. Qu'est-ce qu'un verre, comment le caractérise-t-on et quel sont les paramètres à prendre en compte pour son utilisation au sein d'une fibre optique ? Feraient partie des questions abordées dans ce chapitre. La seconde partie abordera les vitrocéramiques, matériau encore original dans le domaine de l'optique et présentant un réel défi technologique pour son passage du domaine massif à celui de la fibre optique. La dernière partie de celui-ci s'orientera sur la méthode de synthèse de préforme retenue et sa pertinence en regard des méthodes de synthèse des matériaux vitreux ou non étudiés durant cette thèse.

## 1. Verre

Depuis des années on se pose la question de « Qu'est-ce que le verre ? ». Et depuis des années de nombreuses définitions ont été proposées pour répondre à cette question. On peut définir simplement un verre comme un matériau fragile, homogène et transparent. Mais cette définition ne donne pas de renseignement sur la complexité de la structure, la nature du matériau, les propriétés physico-chimiques et thermiques du verre. Quelques définitions plus complètes sont présentées ici :

- D'un point de vue structural, on peut dire : « Le verre est un solide qui possède un arrangement de ses atomes aussi désordonné que dans un liquide » *[Barton\_2005]*.
- D'un point de vue physico-chimique : « Le verre est un liquide surfondu figé » *[Scholze\_1980]*.

Mais encore :

- « Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » *[Zarzycki\_1982]*.
- « Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé » *[Zarzycki\_1982]*.

### 1.1. Structure du verre

Il existe une grande variété de matrices vitrifiables parmi lesquelles on retrouve des verres minéraux, des verres organiques et même des verres métalliques. Mais les verres les plus répandus sont les verres d'oxydes. Zachariasen en 1932 *[Zachariasen\_1932]* formule quatre règles topologiques pour un oxyde formateur de verre :

- Le nombre d'atomes d'oxygène entourant l'atome doit être petit ;
- Aucun atome oxygène ne peut être lié à plus de deux cations ;



- Les polyèdres ont en commun des sommets mais pas d'arêtes ni de faces commune ;
- Au moins trois sommets de polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres.

Ces règles expliquent bien la possibilité de vitrification suivant la stœchiométrie des oxydes. Par exemple les oxydes de type  $A_2O_3$ ,  $AO_2$  et  $A_2O_5$  peuvent former un verre. En revanche les oxydes de type  $A_2O$  et  $AO$  ne satisfont pas les règles Zachariasen et ne devraient pas former de verres. Les règles de Zachariasen peuvent être aussi bien utilisées pour les autres verres, par exemple les verres fluorés à base de  $ZrF_2$ .

Pendant la fabrication des verres plus complexes, c'est-à-dire en ajoutant d'autres oxydes (oxydes alcalins, oxyde alcalinoterreux, etc.), l'hypothèse de Zachariasen se modifie légèrement. Donc, pour former un verre d'oxyde il faut [Zarzycki\_1982] :

- Que le mélange vitrifiable contienne un pourcentage suffisant de cations entourés par tétraèdres ou par triangles d'oxygène ;
- Que ces tétraèdres ou ces triangles n'aient que des sommets en communs ;
- Que certains atomes d'oxygène ne soient simplement liés qu'à deux de ces cations et ne forment pas de nouvelles liaisons avec d'autres cations.

Il existe encore d'autres critères de vitrification, comme ceux de :

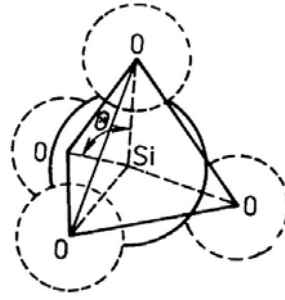
- Dietzel qui se base sur l'intensité du champ ionique [Dietzel\_1942] ;
- Pauling se base sur l'électronégativité [Pauling\_1942] ;
- Sun se base sur la force des liaisons [Sun\_1947] ;
- Stanworth est l'amélioration de Pauling [Stanworth\_1948,a], [Stanworth\_1948,b] ;
- Rawson est l'amélioration de Sun [Rawson\_1948] ;
- Hypothèse de Smekal se base sur la nécessité des liaisons mixtes [Smekal\_1951].

Vu la multiplicité des critères de vitrification, il est nécessaire de distinguer les contributions de chaque composant du verre. **Un système vitrifiable consiste en un mélange de formateur, de modificateur et d'intermédiaire de réseau.** Cette division tient compte du nombre de coordination, du rayon et de la charge du cation.

### Formateurs de réseau

Les formateurs de réseau sont les oxydes qui peuvent former un réseau vitreux à eux seuls. Les oxydes plus souvent utilisés sont :

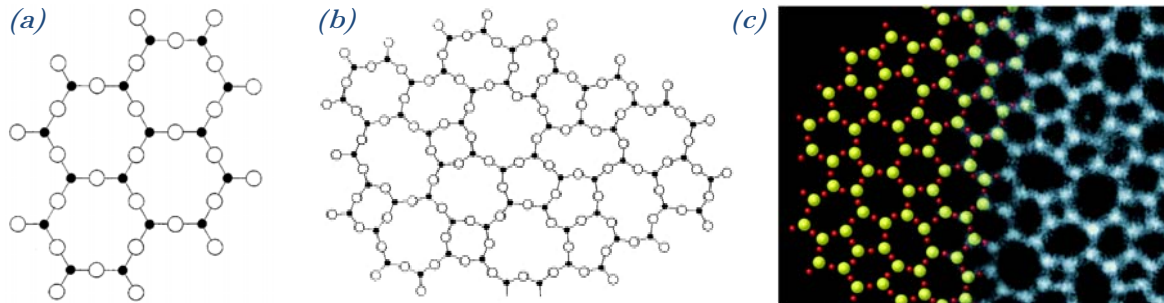
- $B_2O_3$ ,  $As_2O_3$  avec la structure d'un triangle  $AO_3$  (c'est-à-dire que trois oxygènes O forment un triangle autour d'un atome A) ;
- $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $TeO_2$ ,  $ZrF_2$  avec la structure d'un tétraèdre  $AO_4$ . L'exemple du tétraèdre  $[SiO_4]^{4-}$  est présenté sur la [Figure I.1](#) [Fanderlik\_2013] ;
- $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$ ,  $V_2O_5$  avec la structure d'un tétraèdre  $AO_4$ .



**Figure I.1 :** Structure schématique de tétraèdre de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , [Fanderlik\_2013].

Il y a une exception aux règles de Zachariasen :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne forment pas un verre. Ils peuvent juste remplacer  $\text{SiO}_2$  d'une manière isomorphe [Zarzycki\_1982].

Des schémas de la structure des réseaux bidimensionnels de  $\text{SiO}_2$ , ordonnés et désordonnés sont présentés sur la **Figure I.2 (a, b)** [Zachariasen\_1932] ainsi qu'une image par microscope électronique en transmission de ce réseau en **Figure I.2 (c)** [Huang\_2012]. Zachariasen en 1932 a proposé une structure de la silice dans laquelle chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (le quatrième atome étant à imaginer au-dessous ou au-dessus du plan). Cette structure pouvant être ordonnée ou non en fonction de l'état de cristallisation du réseau. Huang en 2012 [Huang\_2012] a montré la nature désordonnée du réseau de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  dans la silice amorphe, confirmant la théorie de Zachariasen.



**Figure I.2 :** (a) et (b) Structures schématiques d'un réseau cristallin ordonné et désordonné de  $\text{SiO}_2$  (les points noirs sont  $\text{Si}^{4+}$  et les points creux sont  $\text{O}^{2-}$ ), [Zachariasen\_1932].

(c) Image du réseau bidimensionnel désordonné des tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  : à gauche – schéma (Si en vert et O en rouge), à droite – image de microscope électronique en transmission de haute résolution d'une fine couche de silice amorphe, [Huang\_2012].

### Modificateurs de réseau

Les modificateurs de réseau sont les oxydes qui ne peuvent pas former un réseau vitreux. En générale, les modificateurs sont :

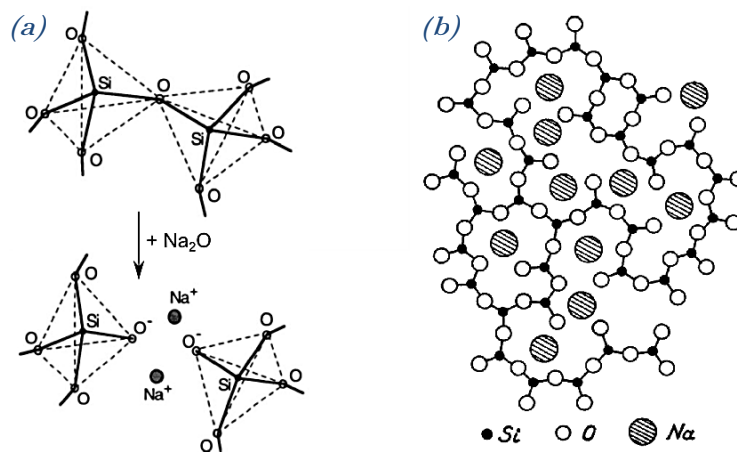
- les oxydes alcalins, comme  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{O}$ ,

- les oxydes alcalino-terreux, comme  $\text{CaO}$  et  $\text{BaO}$ .

L'introduction des modificateurs a deux effets sur le réseau de formateur. Premièrement, ils dépolymérisent le réseau vitreux. Ce qui a pour conséquence d'abaisser les températures de transition vitreuse et de fusion du verre, ainsi que sa viscosité. Deuxièmement, ils provoquent la rupture d'un certain nombre des liaisons entre le cation formateur et l'oxygène. Par exemple, en ajoutant  $\text{Na}_2\text{O}$  dans une matrice vitreuse  $\text{SiO}_2$ , chaque molécule  $\text{Na}_2\text{O}$  provoque la coupure d'une chaîne  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  et la formation de deux groupements  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}^-$ . La charge négative des oxygènes est compensée par la présence de  $\text{Na}^+$  (*Figure I.3*).

Le mécanisme de rupture de liaisons de  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  provoque l'existence de deux types d'oxygène :

- Quand un atome d'oxygène se lie à deux atomes de silicium, il est appelé pontant (BO, Bridging Oxygen),
- Quand un atome d'oxygène se lie à un seul atome de silicium, il est appelé non pontant (NBO, Non Bridging Oxygen).

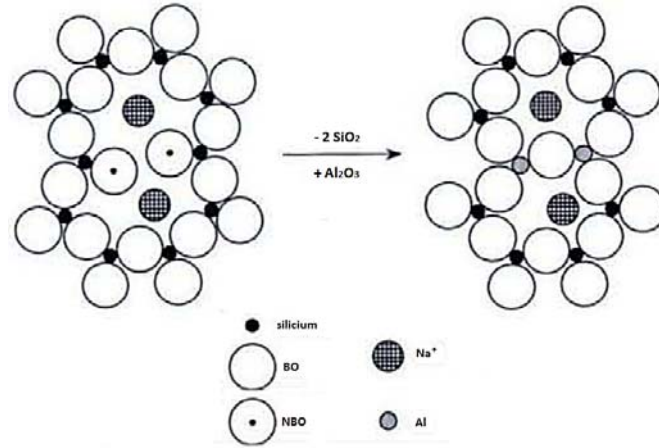


**Figure I.3 :** (a) Rupture d'une liaison  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  par introduction d'une molécule  $\text{Na}_2\text{O}$  dans le réseau de silice, [Barton\_2005]. (b) Structure schématique bidimensionnelle d'un réseau désordonné du verre sodosilicate, [Warren\_1941].

### Intermédiaires de réseau

Les intermédiaires de réseau sont les oxydes qui peuvent fonctionner comme formateur et comme modificateur du réseau (cela dépend de composition du verre). Les intermédiaires les plus connus sont :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{TiO}_2$ . Prenons exemple d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un verre  $\text{SiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$ . Le  $\text{Na}_2\text{O}$  a déjà créé une rupture dans la structure vitreuse de  $\text{SiO}_2$  avec des NBOs. Comme les rayons ioniques de  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sont proches, l'atome d'aluminium se substitue à l'atome de silice dans le réseau vitreux (site tétraédrique). La charge négative provoquée par cette substitution est

compensée par la présence de  $\text{Na}^+$  (**Figure I.4**) [Barton\_2005]. L'introduction d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  fait disparaître une paire de NBOs dans la structure du verre grâce à la formation d'un pont  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ .



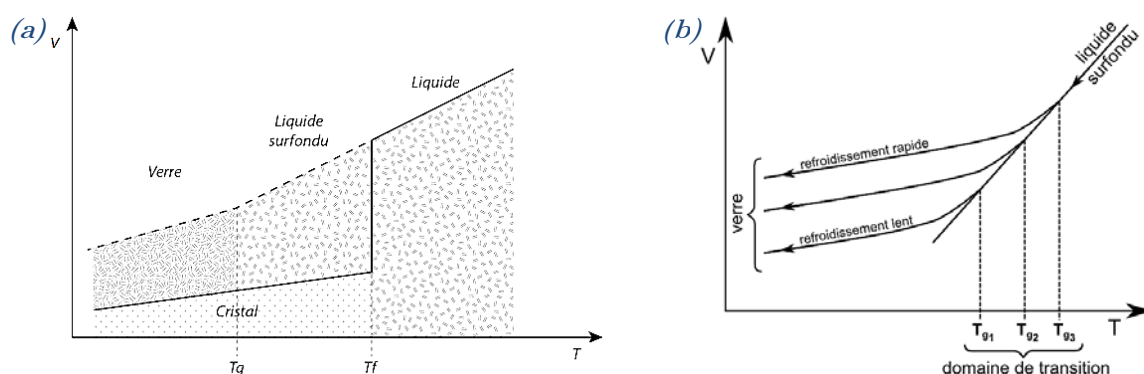
**Figure I.4** : Schéma de substitution de  $\text{SiO}_2$  par l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un verre silicate, [Barton\_2005].

## 1.2. Méthode de fabrication de verres

La méthode classique de fabrication d'un verre consiste à refroidir un liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. Pour démontrer ce processus, il est commode de suivre l'évolution d'une variable thermodynamique, par exemple le volume spécifique  $V$ , en fonction de la température (**Figure I.5 (a)**).

En abaissant la température du liquide fondu jusqu'au point de solidification / fusion  $T_f$ , deux phénomènes peuvent se produire : soit le liquide cristallise en un solide cristallisé ; soit la cristallisation est évitée et le liquide passe à l'état surfondu. Dans le deuxième cas, on observe au moment de la transition vitreuse  $T_g$  un changement de la pente de la courbe donnant l'évolution de la grandeur thermodynamique en fonction de la température. Le matériau possède l'aspect extérieur d'un solide tout en ayant une structure désordonnée d'un liquide. Le passage du liquide au liquide surfondu est une transition défavorable selon la thermodynamique. Pour cette raison, il faut assurer un refroidissement entre  $T_f$  et  $T_g$  très rapide pour que la cristallisation n'ait pas lieu. Ce passage rapide s'appelle « **la trempe d'un verre** ».

A pression constante la position du point de transition  $T_g$  varie légèrement avec la vitesse de refroidissement du liquide. Le refroidissement rapide décale  $T_g$  vers des températures plus élevées. Et à l'inverse, le refroidissement lent déplace  $T_g$  vers des températures plus basses. Pour cette raison, il est préférable de substituer à  $T_g$  la notion d'intervalle de transition vitreuse (**Figure I.5 (b)**).



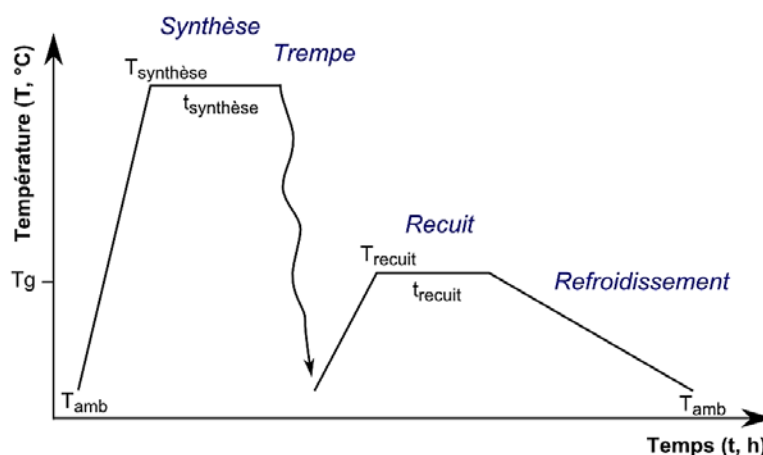
**Figure I.5 :** (a) Schéma montrant la variation du volume en fonction de la température pendant la fabrication des verres (trait plein représente le passage thermodynamique stable). (b) Influence de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition  $T_g$ .

### 1.2.1. Fusion des poudres dans un four classique et trempe (Melt – Quenching)

La méthode de fabrication des verres la plus connue et la plus utilisée est la méthode fusion – trempe (Melt – Quenching, MQ). En générale, cette méthode consiste à faire fondre les précurseurs à haute température pour obtenir un liquide homogène. Puis il est refroidi rapidement pour éviter sa cristallisation (trempe).

Mais en pratique, cette méthode est plus complexe (**Figure I.6**). :

- Le mélange des précurseurs doit être homogène et avoir la même granulométrie ;
- Les précurseurs doivent fondre dans un creuset inerte (Pt, Au, etc.) ;
- La température de synthèse correspond à la température de fusion du mélange des précurseurs et le temps de synthèse doit être suffisamment long pour avoir un verre homogène ;
- Le verre fondu est versé très rapidement dans un moule froid. On appelle ce processus une trempe, c'est-à-dire un changement brutal de la température qui permet d'éviter la cristallisation du matériau. La partie du liquide qui est en contact direct avec le moule se refroidit plus vite que celle qui se trouve au centre du moule engendrant des contraintes mécaniques dans le verre ;
- Pour supprimer ces contraintes mécaniques et permettre la mise en forme du verre, une étape complémentaire de recuit est nécessaire. Ce traitement thermique de quelques heures se fait à une température voisine de  $T_g$  (pour laquelle la viscosité du verre liquide sera  $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ). A cette température la relaxation structurale est possible, sans création de cristaux.



**Figure I.6 :** Schéma des étapes principales de fabrication d'un verre par MQ.

La préparation du mélange des précurseurs, le temps de synthèse, les paliers nécessaires, la température de synthèse, la méthode de la trempe et le processus de recuit doivent être adaptés à chaque composition.

L'avantage de cette méthode est sa facilité de mise en œuvre. Mais il y a une limitation selon la température maximale du four de synthèse et la température maximale d'utilisation du creuset. Il existe également un risque de contamination du verre par le creuset [Savelii\_2012].

### 1.2.2. Fusion des poudres utilisant le laser CO<sub>2</sub>

Comme nous l'avons dit précédemment, la fusion des poudres dans un four classique a des limitations liées aux températures maximales d'utilisation du four et du creuset. Pour cette raison, nous nous sommes intéressés à une nouvelle méthode de synthèse de verre à température supérieure à 1700°C, qui consiste à utiliser un laser CO<sub>2</sub>, ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ) permettant de monter à des températures très élevées ( $T_{\text{max}} = 3000^\circ\text{C}$ ). Dans le **Tableau I.1** sont présentées les principales différences entre ces deux méthodes de synthèse.

**Tableau I.1 :** Comparaison des deux méthodes de synthèse des verres à haute température.

Paramètre de comparaison	Melt – Quenching	Fusion par laser CO <sub>2</sub>
Connaissance	Méthode connue depuis des siècles	Nouvelle méthode
Température maximale	~ 1750 °C	~ 3000 °C
Temps de synthèse	Quelques heures	Quelques minutes
Masse de verre synthétisée	De quelque gramme à quelque kilogramme	Dizaine des milligrammes (par lévitation aérodynamique) ; Des grammes (par laser CO <sub>2</sub> – type Cerinnov)
Vitesse de trempe (la descente exponentielle)	~ 100 - 300 °C/s	~ 300 - 500 °C/s

L'utilisation de la fusion laser  $\text{CO}_2$  présente des avantages par rapport à la technique classique du MQ : la souplesse d'utilisation, les très hautes températures possible (jusqu'à  $3000^\circ\text{C}$ ), la fusion instantanée de nombreux produits en petite quantité, bien adapté au procédé de synthèse de préforme par voie poudre que nous verrons ultérieurement, la vitesse de trempe très élevée (la possibilité de fabriquer un verre avec une forte tendance à cristalliser), et la consommation énergétique faible. Malgré tout un inconvénient majeur reste la possible volatilisation de certains éléments à l'état liquide.

### 1.2.2.A. Fusion $\text{CO}_2$ : La lévitation aérodynamique

La lévitation aérodynamique a été développée aux Etats-Unis [Winborne\_1976] et ensuite au laboratoire CEMHTI de l'Université d'Orléans [Coutures\_1990]. Le principe de la lévitation est simple et repose sur la possibilité de contrebalancer la force de gravité par les forces électromagnétique, électrostatique ou aérodynamique. Dans le cas de la lévitation aérodynamique l'échantillon se présente sous la forme d'un mélange de précurseurs compactés de masse de  $\sim 30$  mg. La lévitation va consister en l'injection d'un gaz à travers une buse mettant l'échantillon en lévitation, le système de chauffage étant alors composé de un à trois laser  $\text{CO}_2$ , qui sont focalisés sur l'échantillon. Le diamètre des échantillons de verre synthétisé est une bille d'environ 3 mm. La Figure I.7 présente un schéma de four de lévitation aérodynamique de CEMHTI [Milot\_2009].

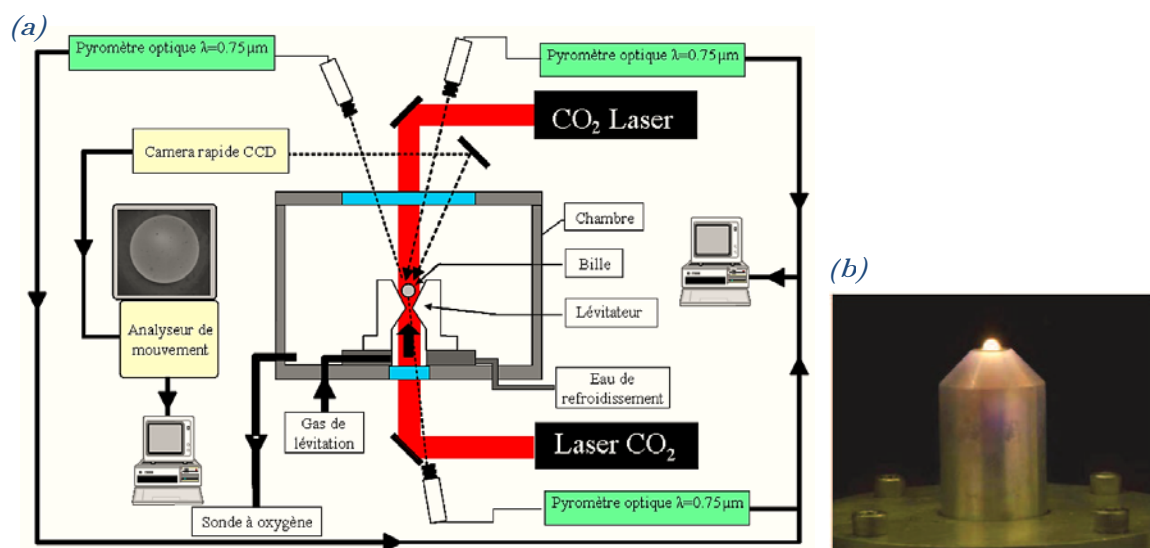


Figure I.7 : Schéma de four de lévitation aérodynamique du CEMHTI  
(a) [Morel\_2010] (b) [Leydier\_2010].

La description détaillée de lévitation aérodynamique de CEMHTI en combinaison avec autre technique est présenté dans la publication de Hennet [Hennet\_2011].

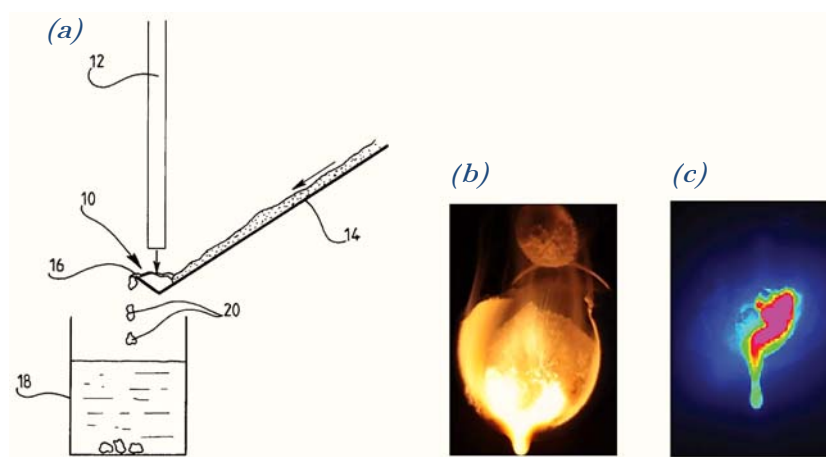
Cette méthode de fabrication des verres présente comme avantages l'absence de contact avec les parois de la buse, ce qui permet d'éviter la cristallisation et d'éviter la contamination de

l'échantillon par le conteneur/creuset. Son principal inconvénient est la faible masse de matériau synthétisable.

### 1.2.2.B. Fusion $\text{CO}_2$ : Développement d'un procédé de synthèse en collaboration avec Cerinnov

La méthode précédente est limitée par les masses du verre synthétisé trop faible, nous nous sommes ainsi intéressés au développement d'un protocole de fabrication de verres par Laser  $\text{CO}_2$  pour la production d'échantillons plus volumineux (par exemple, pour fabriquer une préforme, il nous faut 2 – 5 g de poudre du verre).

Une collaboration entre l'entreprise Cerinnov, et les laboratoires de recherches SPCTS et Xlim a permis de développer un protocole de fabrication de verre de silice dopés ( $\text{GeO}_2$ ) à haute température par fusion laser  $\text{CO}_2$ .



**Figure I.8 :** (a) Schéma [Hory\_2010], (b) image et (c) thermoprofil de procès de fusion de matière minérale à Cerinnov [Cerinnov\_2015].

L'entreprise Cerinnov Group (Cerlase) est titulaire d'un Brevet sur le procédé de fusion de matière minérale [Hory\_2010]. La nouveauté consiste dans un plan incliné, qui permet d'avoir un processus de fabrication en continu (**Figure I.8**) [Cerinnov\_2015].

Les résultats de cette étude sont présentés dans l'Annexe I.A « **Fabrication d'un verre de silice homogène dopé à l'oxyde de germanium par fusion laser  $\text{CO}_2$**  », qui démontre la possibilité de fabriquer un verre optique par fusion laser à échelle industrielle.

### 1.2.3. Fabrication des verres à basse température par sol-gel

La méthode de sol-gel a été développée comme une alternative pour la fabrication des verres de silice à basse température (le processus de sol-gel s'effectuant à température ambiante et



l'élimination des organiques résiduels se faisant autour de 1000°C) [Kundu\_1992]. Le précurseur organique de silice (alcoxyde de silicium) subit une étape d'initiation (hydrolyse), durant laquelle se forment les fonctions réactives suivies d'une étape de propagation au cours de laquelle les groupes Si-OH se transforment en oxygènes pontants. Les particules de silice colloïdale forment au début un *sol* (liquide visqueux) puis un *gel* (matériau massif). L'étape finale de fabrication est le frittage du *gel* de silice. Ce procédé ne sera pas envisagé lors de cette thèse (thèse de G. Granger dirigée par C. Restoin et J. M. Blondy, [Granger\_2013]).

### 1.3. Caractérisation des verres

Les caractéristiques d'un verre dépendent de sa composition, nous pouvons parler de trois caractéristiques principales pour un verre : **caractéristiques structurale, thermique et optique.**

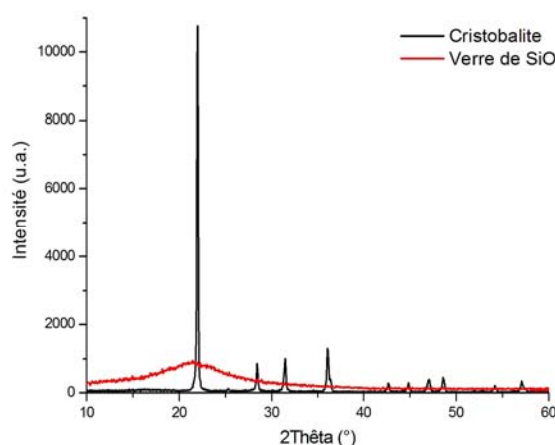
#### 1.3.1. Caractérisations structurales

Les propriétés d'un verre dépendent de sa structure. Pour les caractériser, il existe de nombreuses techniques dont nous présenterons quelques exemples dans cette partie.

##### Diffraction de Rayons X (DRX)

La méthode la plus simple, pour vérifier que la structure d'un verre est amorphe et n'est pas cristallisé, est la DRX.

La **Figure I.9** met en évidence la différence entre le diffractogramme d'un matériau cristallisé (cristobalite) et le diffractogramme d'un verre de silice. Là où apparaît la plus forte raie de la cristobalite, le verre de silice présente quant à lui une raie très large à cause de sa structure désordonnée. Cela correspond aux études de Warren et Mozzi [Warren\_1941] et [Mozzi\_1969].



**Figure I.9 :** Diffractogramme de la cristobalite ( $\text{SiO}_2$  cristalline) et du verre de silice.

### Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB permet de produire des images en haute résolution (de l'ordre du micromètre) de la surface d'un échantillon en utilisant les interactions électrons-matière. La MEB permet d'avoir les images de surface (par l'imagerie en électrons secondaires (SE, Secondary Electrons)), les contrastes chimiques (par l'imagerie en électrons rétrodiffusés (BSE, Back-Scattered Electrons)), la composition du matériau et la répartition des éléments (par Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)). Dans notre cas le MEB nous permet d'accéder aux informations concernant l'homogénéité du verre et sa composition chimique.

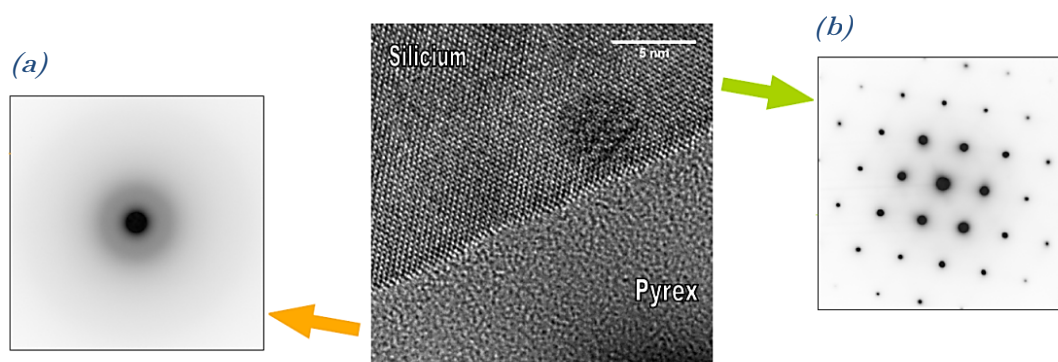
### Microscope Electronique en Transmission (MET)

Le MET permet « de voir » à travers un échantillon très mince (de l'ordre du nanomètre) en utilisant un faisceau d'électrons. Deux modes de fonctionnement de MET sont possibles :

- Mode Imagerie (en champ clair et en champ sombre) qui montre les contrastes topographique et cristallographique,
- Mode Diffraction utilise le comportement ondulatoire des électrons. Quand le faisceau traverse un échantillon cristallin, il diffracte en plusieurs petits faisceaux.

L'image qu'on obtient s'appelle le cliché de diffraction ou le cliché de Laue.

L'exemple d'une image haute résolution et d'un cliché de diffraction pris par MET d'un verre de silice (Pyrex<sup>1</sup>) et du silicium monocristallin est présenté sur la **Figure I.10** [Neuville\_2013].



**Figure I.10** : Image haute résolution et clichés de diffraction associées d'un assemblage (a) de verre amorphe Pyrex et (b) de silicium monocristallin, [Neuville\_2013].

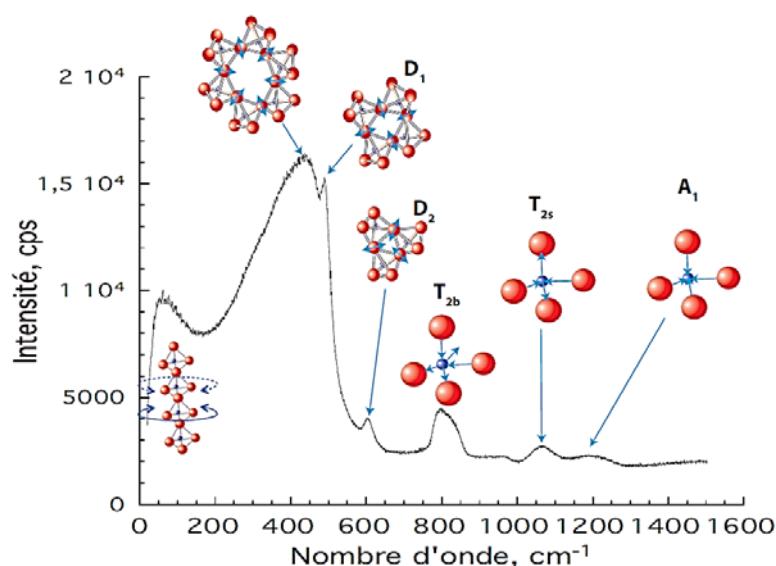
La MET permet de vérifier l'homogénéité du verre et d'étudier la séparation des phases dans un verre (le cas échéant) à l'échelle nanométrique.

<sup>1</sup> Le verre Pyrex est un verre borosilicate ( $\sim 81\%$   $\text{SiO}_2$ ,  $\sim 13\%$   $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 4\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\sim 2\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  + quelques ppm de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cl}$ ) [Sullivan\_1915].

La préparation d'échantillons pour le MET est plus complexe que pour le MEB, ainsi dans le cadre de ces travaux l'utilisation du MEB sera considérée.

### Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'étudier la structure du matériau amorphe qualitativement et quantitativement. Il s'agit d'une spectroscopie vibrationnelle permettant d'observer les modes de vibration de molécules polarisables (de type centrosymétriques, comme le tétraèdre de  $\text{SiO}_4$ ) par l'effet Raman. Un exemple du spectre Raman d'un verre Libyen<sup>2</sup> est présenté sur la *Figure I.11*. Chaque pic déterminé correspond à des vibrations des liaisons intertétraédriques ou intratétraédriques dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [Le Losq\_2012].



*Figure I.11 : Spectre Raman d'un verre Libyen avec des modes vibrationnels du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ , [Le Losq\_2012].*

### 1.3.2. Caractérisations thermiques

Chaque verre a ses propriétés thermiques, qui dépendent de sa structure et de sa composition. Dans cette partie je présenterai la dépendance de viscosité du verre avec la température, les transformations du matériau avec la température et la méthode de mesure du coefficient de dilatation.

<sup>2</sup> Le verre Libyque est un verre amorphe naturel et très riche en silice ( $\sim 98 - 99\%$  de  $\text{SiO}_2$ ) [Barrat\_1997].

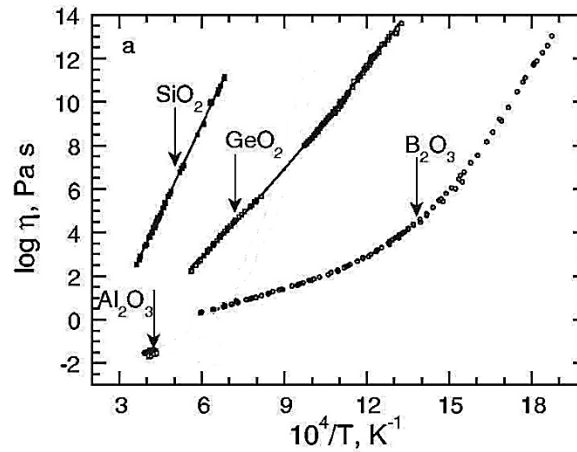
### Viscosité du verre

Dans le procédé de fabrication et d'élaboration d'un verre, la viscosité joue un rôle prépondérant (**Tableau I.2**) [Barton\_2005], [Zarzycki\_1982].

**Tableau I.2 :** Points fixes de viscosité, [Barton\_2005], [Zarzycki\_1982].

Points fixes	$\log \eta$ (Pa · s)	Opération technique
Température de fusion	1	Fusion et affinage
Température de travail	3	Cueillage, moulage, étirage, laminage, soudure
Température d'enfoncement	3.22	
Température d'écoulement	4	
Température de ramollissement (point de Littleton)	6.65	Soufflage (Littleton)
Température de ramollissement dilatométrique	10.3	Sortir de moule
Température de recuisson	12	Début de recuisson
Température de transition vitreuse	12 - 12.6	
Température de tension	13.5	Fin de recuisson

Selon la courbe de dépendance de la viscosité avec la température il existe 2 types de verres : les verres *courts* (par exemple, à base de  $B_2O_3$ ) et les verres *longs* (à base de  $SiO_2$ ) (**Figure I.12**) [Mysen\_2005].



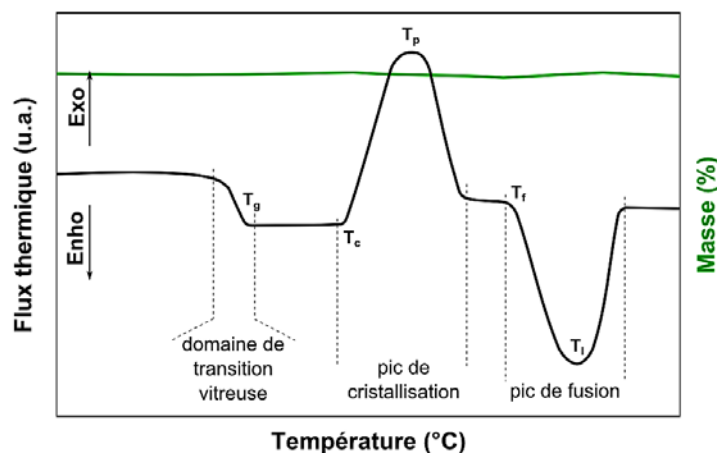
**Figure I.12 :** Variation de la viscosité de  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$  et  $Al_2O_3$ , [Mysen\_2005].

Dans le cas des verres courts, après le dépassement de la température de transition vitreuse, la viscosité du verre augmente brutalement. En revanche pour des verres longs, comme les verres de silice, la viscosité augmente plus lentement, ce qui le rend plus facile à mettre en œuvre car la gamme

de température de travail est plus grande. Dans cette étude nous nous sommes intéressés aux verres longs, qui donnent plus de flexibilité pendant le fibrage.

### Analyse Thermodifférentielle / Analyse Thermogravimétrique (ATD/TG)

La technique d'ATD/TG permet à la fois d'étudier les changements de phases et d'états du matériau ainsi que sa variation de masse lors d'une rampe de température (présence de dégazage d'une partie des composants). Cette technique consiste à comparer la puissance électrique nécessaire pour maintenir les deux échantillons (l'échantillon à mesurer et la référence) à une même température donnée. Cette différence de puissance donne l'information sur les transformations que subit l'échantillon (réactions endothermique ou exothermique). Le thermogramme obtenu permet de déterminer les températures caractéristiques, comme la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les effets exothermique (température de cristallisation  $T_c$ , maximum du pic de cristallisation  $T_p$ ), et endothermique (température de fusion  $T_f$ , maximum du pic de fusion  $T_i$ ). De plus, le thermogramme peut montrer l'homogénéité d'un verre et la présence possible de démixtion, voir de séparation de phases. L'exemple d'un thermogramme est montré sur la *Figure I.15*.



*Figure I.13 : Thermogramme schématique d'un verre obtenu par l'ATD/TG.*

A partir des données de thermogramme, nous pouvons parler de stabilité thermique d'un verre :

- $\Delta T$  définit la gamme de température envisageable pour la mise en forme un verre. Plus  $\Delta T$  est important ( $100 - 150^\circ\text{C}$ ), plus le verre est stable et moins on risque de le cristalliser lors de sa mise en forme :

$$\Delta T = T_c - T_g \quad (I.1)$$

- Le coefficient de Hruby fort pour un verre stable [*Hruby\_1972*] :

$$K_H = \frac{T_c - T_g}{T_i - T_c} \quad (I.2)$$

- D'autres critères de stabilité du verre peuvent être calculés à partir des températures caractéristiques du verre. Ils sont répertoriés dans la publication de Kozmidis-Petrovic [Kozmidis-Petrovic\_2012].

### Dilatation thermique

Les variations de la température sont induites par une évolution de l'agitation thermique des atomes dans un matériau. Par conséquent la distance interatomique augmente (coefficient de dilatation positif) ou diminue (coefficient de dilatation négatif) à l'échelle macroscopique. Dans le cas de matériaux isotropes, comme les verres, on caractérise la dilatation thermique par le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha_L$  :

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}, \text{ } K^{-1} \quad (I.3)$$

avec

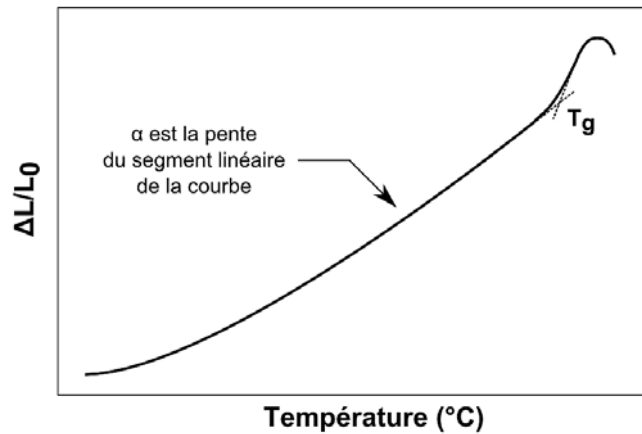
$$\Delta L = L - L_0$$

et

$$\Delta T = T - T_0$$

où  $L_0$  et  $L$  sont les longueurs de l'échantillon à la température initiale et à la température  $T$  (mm) ;  $T_0$  et  $T$  sont les températures initiale et finale (K).

Une courbe typique de l'élongation d'un verre en fonction de la température est présentée sur la **Figure I.14**. Grâce à cette courbe nous pouvons déterminer le coefficient de dilatation, comme étant la pente de la courbe sur un intervalle de température donné. Le coefficient de dilatation se calcule sur un intervalle de température donné, et n'est pas identique pour différents intervalles de température [Clare\_1989].



**Figure I.14** : Courbe de dilatation thermique schématique d'un verre.

Le coefficient de dilatation est en lien direct avec la résistance du verre aux chocs thermiques. Les verres avec de faibles coefficients de dilatation ont une résistance aux chocs thermiques plus importante, et réciproquement. Par exemple la silice pure a un coefficient de dilatation de  $0.55 \cdot 10^{-6} - 0.60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (selon différents fabricants). Il existe des verres avec un coefficient de

dilatation proche de zéro ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , Vycor) et des verres avec un coefficient de dilatation à quelques dizaines de  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (verre de chalcogénure, verre de  $\text{TeO}_2$  (Hoya AOT-44B), FK 51) [Weber\_2002].

### 1.3.3. Caractérisations optiques

Un verre possède certaines caractéristiques optiques, comme la transmission, la réflexion, l'absorption, et la dispersion. Ces propriétés optiques sont basées sur l'interaction du milieu vitreux avec une onde électromagnétique. L'intérêt des verres en optique est lié à certaines caractéristiques qui leur sont propres : isotropie, degré d'homogénéité élevé, possibilité de variations étendues et continues des propriétés par variation des compositions (absence de stoechiométrie) [Zarzycki\_1982].

#### Loi Beer – Lambert

Il existe trois types principaux d'interaction du rayon lumineux avec le matériau : la transmission ( $T$ ), la réflexion ( $R$ ) et l'absorption ( $A$ ) (Figure I.15).

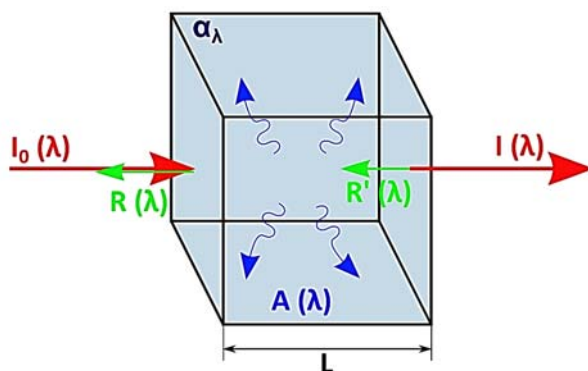


Figure I.15 : Trois principales interactions du rayon lumineux avec le matériau.

Loi de Beer - Lambert permet de faire le lien entre l'absorption de la lumière et les propriétés des milieux traversés. Dans la pratique un rayon lumineux pénétrant dans un matériau subit une diminution de son intensité selon la loi de Beer - Lambert :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\alpha'_\lambda L} = I_0 \cdot e^{-\alpha_\lambda L} = I_0 \cdot e^{-\varepsilon_\lambda C L} \quad (I.4)$$

où  $I_0$  et  $I$  sont les intensités incidente et transmise ;  $\alpha_\lambda$  ( $\alpha'_\lambda$ ) est le coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ) ;  $L$  est la distance parcourue par le rayonnement dans le matériau ( $\text{cm}$ ) ;  $\varepsilon_\lambda$  est l'absorptivité molaire (aussi appelé coefficient d'extinction molaire ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;  $C$  est la concentration molaire de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Le coefficient d'absorption  $\alpha_\lambda$  varie avec la longueur d'onde et le matériau :

$$\alpha_\lambda = \frac{2 \cdot \omega \cdot k}{c} = \frac{4 \cdot \pi \cdot k}{\lambda} \quad (I.5)$$

où  $\omega$  est la pulsation angulaire du rayonnement électromagnétique ( $s^{-1}$ ) ;  $k$  est le coefficient d'extinction linéique, il exprime l'atténuation de l'énergie du rayonnement électromagnétique à travers le milieu ( $cm^{-1}$ ) ;  $c$  est la célérité du rayonnement électromagnétiques dans le vide ( $cm \cdot s^{-1}$ ).

Loi Beer - Lambert peut s'exprimer aussi par l'absorption d'un faisceau lumineux dans un milieu homogène et isotrope :

$$A_\lambda = -\ln \frac{I}{I_0} = \varepsilon_\lambda \cdot L \cdot C \quad (I.6)$$

### Transmission et Réflexion

Le spectre de transmission d'un verre se mesure grâce à un spectromètre UV/Vis (Ultraviolet/Visible) ou UV/Vis/NIR (Ultraviolet/Visible/Proche infrarouge) sur une pastille de verre de quelques millimètres d'épaisseur avec un polissage optique des deux faces. La transmission se calcule en fonction de l'intensité incidente et transmise :

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \% = e^{-\alpha_\lambda \cdot L} \cdot 100\% \quad (I.7)$$

Une partie du rayonnement lumineux est réfléchi à chacune interface de l'échantillon (réflexion de Fresnel). En négligeant l'absorption, nous pouvons écrire :

$$T + R = 100 \% \quad (I.8)$$

Si le rayon lumineux incident est perpendiculaire à la surface d'échantillon, l'équation pour calculer la réflexion se simplifie :

$$R = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \cdot 100 \% \quad (I.9)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau et  $1$  représente l'indice de réfraction de l'air.

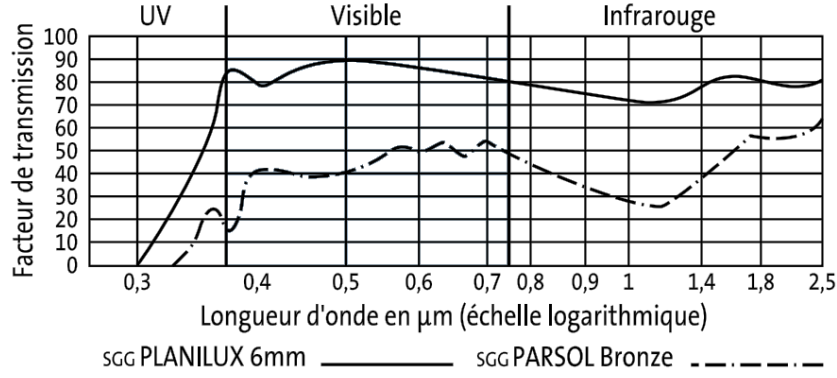
La réflexion et la transmission dépendent de la longueur d'onde du rayon lumineux. Par exemple pour la silice amorphe à  $1,55 \mu m$  l'indice de réfraction  $n = 1.4440$ , la réflexion de chaque surface  $R = 3.3007 \%$ , donc la transmission d'échantillon sera  $T = 93.3987 \%$  (si on néglige l'absorption) [Malitson\_1965].

Sur la [Figure I.16](#) on présente un exemple des spectres de transmission UV/Vis/IR pour deux verres à vitre commerciales SGG Planilux<sup>3</sup> et SGG Bronze<sup>3</sup> [Saint-Gobain Glass\_2007].

---

<sup>3</sup> Les verres SGG Planilux et SGG Bronze sont les verres à vitre fabriqués par Saint-Gobain Glass. Ce sont les verres à base de SiO<sub>2</sub>, avec Na<sub>2</sub>O, CaO et MgO.





**Figure I.16 :** Spectre de transmission UV/Vis/IR des deux verres à vitre SGG Planilux et SGG Bronze, [Saint-Gobain Glass\_2007].

Utilisant la loi de Beer - Lambert et les données de transmission, nous pouvons retrouver le coefficient d'absorption  $\alpha_\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) pour l'échantillon massif testé. La transmission peut être calculée selon la formule [Savelii\_2012] :

$$T_\lambda = (100 - R_\lambda)^2 \cdot e^{-\alpha_\lambda \cdot L} \quad (I.10)$$

La réflexion  $R$  est inconnue et ne dépend que de la longueur d'onde de la source lumineuse et pas de l'épaisseur de l'échantillon. Après avoir effectué la première mesure de transmission sur un échantillon d'épaisseur  $L_1$ , on réduit son épaisseur jusqu'à  $L_2$  pour effectuer une seconde mesure. Cela nous donne deux équations :

$$\begin{aligned} T_{\lambda, L_1} &= (100 - R_\lambda)^2 \cdot e^{-\alpha_\lambda \cdot L_1} \\ T_{\lambda, L_2} &= (100 - R_\lambda)^2 \cdot e^{-\alpha_\lambda \cdot L_2} \end{aligned}$$

D'après lesquelles le coefficient d'absorption  $\alpha_\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) sera :

$$\alpha_\lambda = \frac{1}{(L_2 - L_1)} \cdot \ln \frac{T_{\lambda, L_1}}{T_{\lambda, L_2}} \quad (I.11)$$

Pour les fibres optiques, nous pouvons recalculer le coefficient d'absorption  $\alpha_\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) en pertes optiques  $\alpha$  (dB/m) :

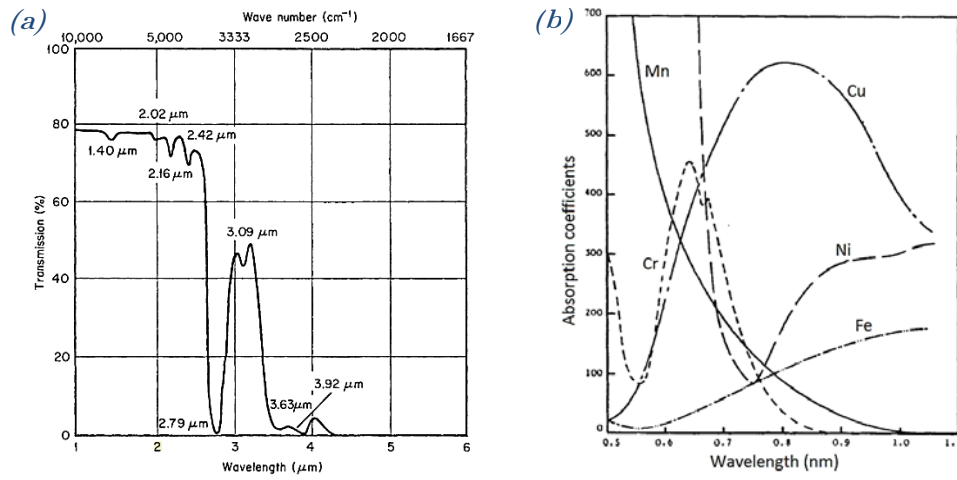
$$\alpha \text{ (dB/m)} = \frac{1000}{\ln(10)} \cdot \alpha_\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 434.29 \cdot \alpha_\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (I.12)$$

Le passage de  $\alpha_\lambda$  ( $cm^{-1}$ ) à  $\alpha$  (dB/m) permet de comparer « l'atténuation » dans le matériau massif et la fibre optique. Néanmoins, cette comparaison entre un échantillon millimétrique et une fibre optique de quelques dizaines de mètres reste approximative du fait de leur grande différence de dimension géométrique. De plus, cette équation ne prend pas en compte la structure de la fibre optique et la présence possible de défauts structuraux dans la fibre optique.

## Absorption

Utilisant la technique de transmission il est possible de connaître les bandes d'absorption, et donc, les éléments absorbants (comme le groupe hydroxyle, les métaux de transition, des terres rares, etc.).

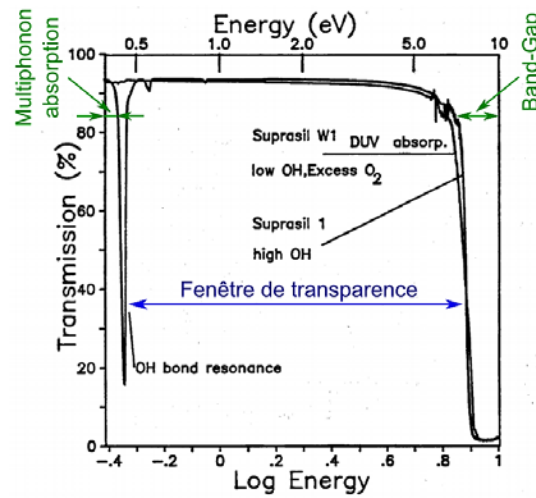
Le plus souvent on retrouve les pics d'absorption de groupe hydroxyle  $\text{OH}$ . Les longueurs d'onde caractéristiques d'absorption de ces groupes sont  $2.73 \mu\text{m}$ ,  $1.38 \mu\text{m}$  et  $0.93 \mu\text{m}$  (première et seconde harmoniques du phénomène de vibration des groupements hydroxyles) [Elmer\_1977], [Humbach\_1996]. Un exemple des bandes d'absorption dues à la présence d'eau dans un verre  $70 \text{ SiO}_2\text{-}30 \text{ Na}_2\text{O}$  est présenté sur la **Figure I.17 (a)** [Adams\_1961]. Les métaux de transition sont des cations colorants et très également très absorbants dans visible. Les plus connus sont Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni, leurs bandes d'absorption dans un verre sont présentées sur la **Figure I.17 (b)** [Gambling\_1976].



**Figure I.17 :** (a) Spectre de transmission avec des bandes d'absorption dues à la présence de l'eau dans un verre  $70 \text{ SiO}_2\text{-}30 \text{ Na}_2\text{O}$ , [Adams\_1961]. (b) Spectre d'absorption des métaux de transition dans un verre, [Gambling\_1976].

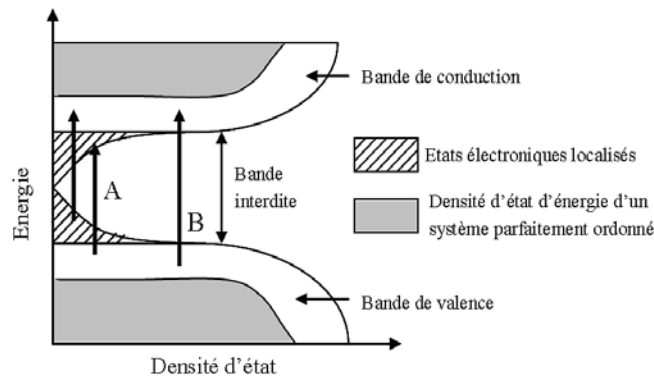
### Fenêtre de transparence optique

Pour la silice amorphe (Fused Silica,  $\text{SiO}_2$ ) la fenêtre de transparence est de  $\sim 160 \text{ nm}$  ( $7.7 \text{ eV}$ ) à  $\sim 2.5 \mu\text{m}$  ( $0.5 \text{ eV}$ ). Son spectre de transmission est délimité par deux frontières (**Figure I.18**) [French\_1992].



**Figure I.18 :** Spectre de transmission de silice amorphe (Fused Silica), [French\_1992].

La limite de transparence dans les basses longueurs d'onde est liée à l'absorption électronique, on l'appelle le Band-Gap. Les électrons de valence des couches externes absorbent les photons dont l'énergie est supérieure à un seuil. Cette énergie correspond à la différence de niveau entre la bande de valence et l'un des états inoccupés de la bande de conduction (**Figure I.19**) [Saito\_2000]. En raison du désordre structural du verre il existe des états électroniques supplémentaires localisés participant aussi à l'absorption. Dans le cas de la silice, ce phénomène est visible pour les longueurs d'onde inférieures à 160 nm.



**Figure I.19 :** Structure électronique d'un matériau amorphe, [Saito\_2000].

Pour déterminer la valeur de l'énergie du Band-Gap, il faut appliquer la relation de Planck :

$$E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (I.13)$$

où  $E_g$  est l'énergie de la radiation électromagnétique ( $J$ ) ;  $h$  est constante de Planck ( $J \cdot s$ ) ;  $c$  est la célérité du rayonnement électromagnétiques dans le vide ( $m \cdot s^{-1}$ ) ;  $\lambda$  est longueur d'onde de la radiation électromagnétique ( $m$ ).

La limite de transparence dans les grandes longueurs d'onde est liée aux vibrations des liaisons chimiques et leurs harmoniques ; elle s'appelle l'absorption multiphonon [Kaiser\_1961]. Dans le cas des verres de silice, le champ électromagnétique interagit avec les tétraèdres de  $[\text{SiO}_4]^4$ . Les vibrations concernées correspondent donc à l'élongation ou à la rotation des liaisons Si-O.

### Nombre d'Abbe ou le Coefficient de dispersion

Le nombre d'Abbe, ou le coefficient de dispersion, détermine la variation de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde. Il quantifie l'aberration chromatique transversale d'une optique. Le nombre d'Abbe dépend des indices de réfraction à différentes longueurs d'onde :

$$V = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (I.14)$$

où  $V$  est le nombre d'Abbe ;  $n_D$  est l'indice de réfraction dans la raie D du sodium à 589,3 nm ;  $n_F$  et  $n_C$  sont les indices de réfraction de l'hydrogène dans la raie F à 486,1 nm et la raie C à 656,3 nm.

La dispersion chromatique est moins importante pour un verre avec un nombre d'Abbe élevé. Les exemples des verres avec leurs nombres d'Abbe seront donnés dans le paragraphe 1.4 du Chapitre I.

## 1.4. Verre pour l'optique

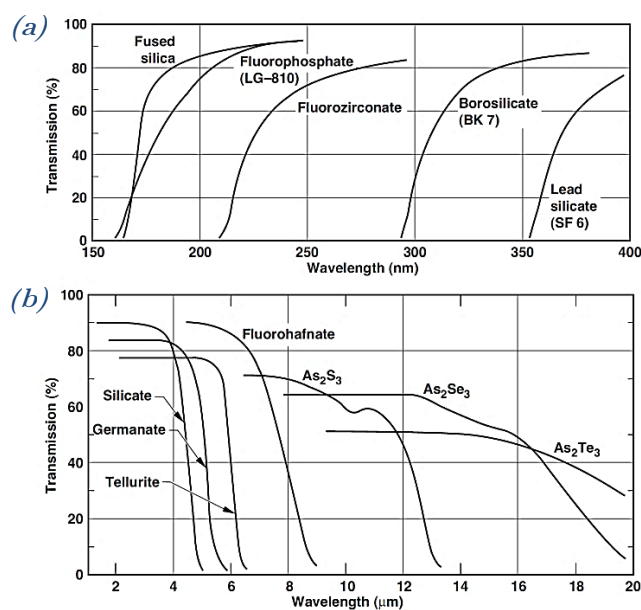
Nous utilisons différents types de verres tous les jours du fait de leurs propriétés particulières (facilité de fabrication, durabilité chimique, résistance thermique, transparence, inertie, etc.). Les compositions des verres les plus rencontrés sont présentées dans le **Tableau I.3**, [Zarzycki\_1982].

**Tableau I.3** : Composition (en % massique) de quelques verres industriels, [Zarzycki\_1982].

Type de verre	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	MgO	PbO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Verre à vitres	72.5		1.5		13	0.3	9.3		3			0.01
Verres à bouteilles	73		1		15		10					0.05
Verre pour ampoules électriques	73		1		16	0.6	5.2		3.6			
Borosilicate (Pyrex)	80.6	12.6	2.2		4.2		0.1		0.05			0.05
Verre d'optique (flint lourd)	28				1	1				70		
Verre pour lampes à sodium		36	27					27	10			
Verre pour protection contre les radiations	29							9		62		
Verres résistant à HF			18	72							10	

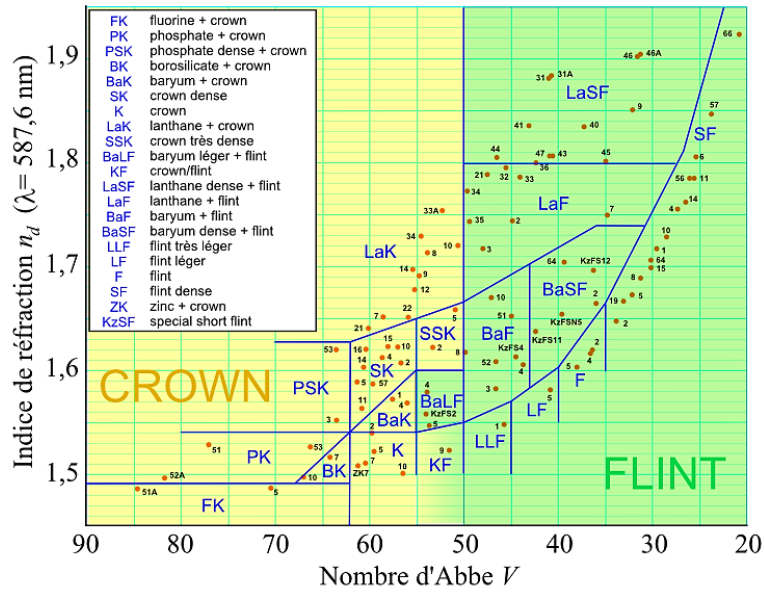
Dans le domaine de l'optique, les verres sont essentiellement utilisés comme lentilles, prismes, miroirs, fibres optiques, composants de lasers et amplificateurs, etc. Les deux principaux critères de sélection sont la fenêtre de transmission du verre et le nombre d'Abbe (le coefficient de dispersion).

La **Figure I.20** [Weber\_2002] présente les fenêtres de transmission pour les différentes familles des verres. La transmission dans les basses longueurs d'onde dépend de l'énergie de Band-Gap des verres. Les verres avec une énergie de Band-Gap élevée transmettent mieux dans l'UV, l'un des meilleurs étant la silice. A l'inverse, les verres avec une énergie de Band-Gap plus faible ne transmettent pas dans l'UV et peuvent être opaques/absorbant dans le visible (par exemple les verres de chalcogénures sont, pour la plupart, opaques/absorbant dans le visible, mais ils sont transparents dans l'infrarouge). Par ailleurs, la limitation de la transmission dans les grandes longueurs d'onde est liée à la vibration multiphonon. Pour augmenter la transparence du verre dans l'IR, il faut diminuer l'énergie de phonon en augmentant la masse réduite de la liaison. Cela peut être possible en remplaçant l'oxygène d'un verre d'oxyde par les éléments plus lourds, comme S, Se ou Te (verre de chalcogénures) ou par la diminution de la force de la liaison cation-anion (cas des verres fluorés).



**Figure I.20** : Spectres de transmission de quelques verres optiques (a) pour le domaine UV et (b) pour le domaine IR, [Weber\_2002].

Le deuxième critère est le nombre d'Abbe  $V$ . Les verres avec un faible indice de réfraction et  $V > 55$  s'appellent les verres crowns, et ceux possédant un indice de réfraction élevé et  $V < 50$  s'appellent les verres flints. Sur la **Figure I.21** [Pérez\_2004] on présente l'indice de réfraction en fonction du nombre d'Abbe des différents verres (la nomenclature des verres prise par Schott).



*Figure I.21 : Relation entre l'indice de réfraction et le nombre d'Abbe des verres (avec la nomenclature des verres par Schott), [Pérez\_2004].*

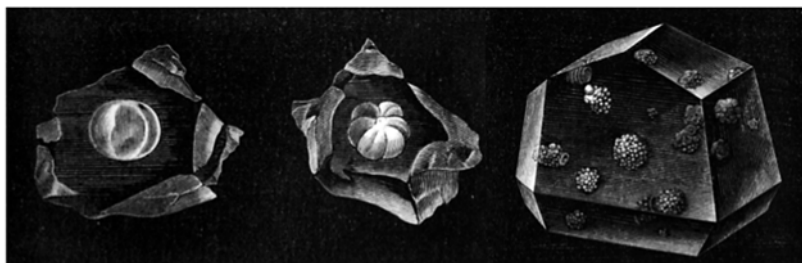
## 2. Vitrocéramique

Une vitrocéramique peut être décrite comme une matrice vitreuse contenant des cristaux, dont la taille peut varier entre 5 et 200 nm (selon la composition et la préparation). Le principal intérêt des vitrocéramiques consiste dans la combinaison des avantages du verre (facilité de fabrication et mise en forme, absence de porosité) avec les avantages de la céramique (propriétés mécaniques du matériau cristallisé supérieures à celle du verre, modification des propriétés de la matrice hôte, etc.).

### 2.1. Développement de la vitrocéramique

Dans les années 1730, Réaumur a été le premier à s'intéresser à la dévitrification des verres dans le but de former des porcelaines [Réaumur\_1739]. Il a expliqué ce phénomène par la réaction d'un échantillon avec le milieu qui l'entoure. Mais ces explications ont été faussées et elles ont été réfutées. Aux cours des 18<sup>e</sup> et 19<sup>e</sup> siècles les progrès dans l'industrie de la métrologie optique ont permis de montrer que la dévitrification était le résultat de la cristallisation du verre et était un phénomène extrinsèque du verre [Bontemps\_1868], [Peligot\_1862] (Figure I.22). A cette époque la cristallisation des verres était non contrôlée et provoquait la déformation des pièces fabriquées. Il a fallu attendre le début des années 1950 et l'étude de Stookey sur la fabrication de vitrocéramiques par

la cristallisation contrôlée [Stookey\_1957], [Stookey\_1959] pour commencer à maîtriser ce phénomène.



*Figure I.22 : Reproduction de cristaux observés dans des verres par Bontemps et Peligot, [Bontemps\_1868], [Peligot\_1862].*

Stookey a travaillé sur les verres photosensibles à base d'aluminosilicate de lithium avec de faibles quantités de cuivre, d'or ou d'argent [Stookey\_1949]. Lors d'un traitement thermique du verre, celui-ci est chauffé à 900°C, au lieu de 700°C, ce qui a eu pour effet de le rendre complètement opaque. Les particules d'argent ont joué un rôle d'agent nucléant dans le verre. La vitrocéramique obtenue a été très vite commercialisée avec le nom CorningWare [Stookey\_1956]. Deux ans après, un second brevet sur la vitrocéramique à faible coefficient de dilatation à base d'un verre aluminosilicate avec insertion de  $\text{TiO}_2$  a été déposé [Stookey\_1958], le but était de créer des vitrocéramiques résistantes aux chocs thermiques (maintenant nous utilisons la vitrocéramique de CorningWare résistante aux chocs thermique jusqu'à 450°C pour la fabrication des éléments de cuisson).

Depuis la recherche de Stookey, un grand nombre de vitrocéramiques a été développé pour différentes applications tirant profit de leurs propriétés mécaniques, thermiques et optiques.

Cependant la production industrielle de matériaux vitrocéramiques oblige de maîtriser entièrement les processus de nucléation et de croissance des cristaux, autrement dit de contrôler parfaitement le temps et la température de traitement thermique des verres.

### 2.2. Fabrication et thermodynamique de l'évolution de la phase cristalline

La méthode de fabrication de vitrocéramique la plus connue est la cristallisation contrôlée des verres. Les verres sont soumis à un traitement thermique pour provoquer tout d'abord la nucléation des petits germes (nucleis) stables dans le volume du verre à la température supérieure à  $T_g$ , puis dans un second temps la croissance contrôlée des phases cristallines se produit. La vitrocéramique obtenue peut avoir un fort taux de matrice vitreuse résiduelle ou être fortement cristallisée.

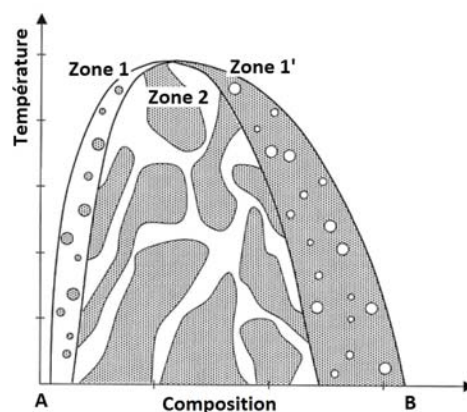
Dans le cas de verres instables, la cristallisation aura tendance à se produire pendant la coulée du verre. Cette cristallisation est non contrôlée.

### 2.2.1. Séparation des phases

Dans des nombreux systèmes vitreux, il existe une dépendance entre le mécanisme de formation des phases et la composition initiale des verres. Selon la variation d'enthalpie libre au cours du processus de séparation de phase on peut distinguer deux régions où la séparation de phase s'opère par des processus différents [Cahn\_1962], [Uhlmann\_1976] (**Figure I.23**). La zone 1 est la zone métastable obtenue par le mécanisme de nucléation – croissance. La zone 2 est la zone instable qui se produit par la décomposition spinodale. La zone 1' correspond à un état métastable et à la cristallisation d'un grand volume du verre. Au-dessus des zones 1 et 1' à haute température, le système forme un liquide homogène sur toute la plage de composition.

Le mécanisme de nucléation – croissance présente deux étapes. Tout d'abord les germes sphériques vont apparaître dans la matrice et puis croître progressivement jusqu'à atteindre un rayon critique minimum à partir duquel ils seront thermodynamiquement stables. En deuxième étape de croissance, les germes continuent de croître jusqu'à former une phase cristalline stable. Ce procédé classique de germination est caractérisé par de grandes variations de composition sur de petites distances.

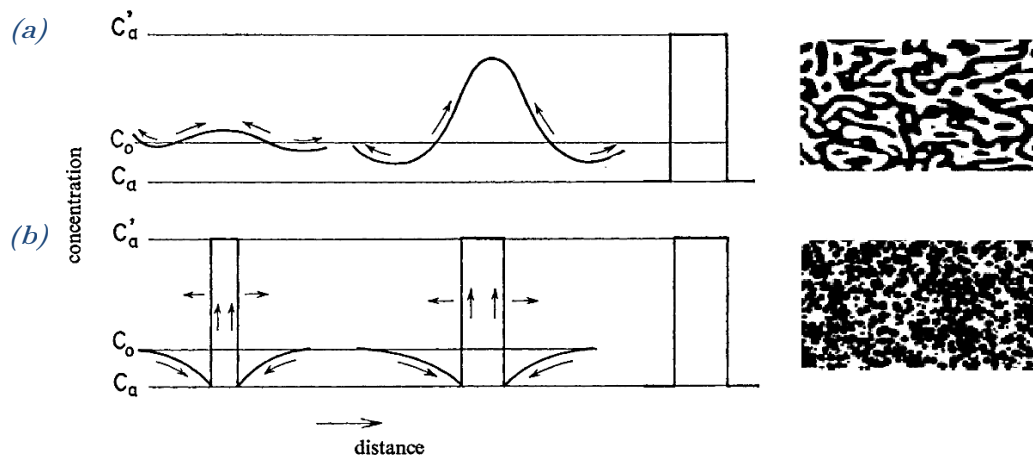
La décomposition spinodale est caractérisée par les fluctuations de composition sur de grandes distances donnant naissance à deux phases distinctes. Pendant le traitement thermique le verre se sépare en deux phases distinctes pour minimiser son énergie, puis l'une des deux phases cristallise spontanément. La microstructure résultante consiste en une dispersion uniforme de petites particules cohérentes interconnectées.



**Figure I.23 :** Evolution schématique de la séparation des phases en fonction de la température et de la composition du verre (la zone blanche correspond au verre amorphe et la zone grise correspond aux cristaux), [Uhlmann\_1976].

Les deux processus de dévitrification sont bien distincts et conduisent à des vitrocéramiques de morphologies différentes [Cahn\_1968], [Zarzycki\_1970] (**Figure I.24**).





**Figure 1.24 :** Evolution schématique des profils de concentration pour illustrer la différence de mécanisme (a) pour la décomposition spinodale et (b) pour la nucléation – croissance avec ses morphologies, [Cahn\_1968]. Où  $C_a$  correspond à la composition du verre initial,  $C_o$  à celle de la phase vitreuse après dévitrification et  $C_a'$  à celle des cristallites.

Les traits principaux des deux processus sont présentés dans le [Tableau I.4](#).

**Tableau I.4 :** Comparaison des deux processus de cristallisation des verres à haute température.

Paramètre de comparaison	Nucléation – croissance	Décomposition spinodale
Interface entre deux phases	Interface reste nette pendant la croissance	Au départ les deux phases sont très diffuses
Distribution de phase cristalline	Distribution en taille et en position des particules est fortuite	Distribution régulière en taille et en position
Forme de phase cristalline	Particules cristallisées sphériques avec une faible connectivité	Particules cristallisées non sphériques avec une forte connectivité

Nous nous sommes intéressés au processus de nucléation – croissance qui permet d'obtenir la vitrocéramique transparente [Beall\_1969]. La décomposition spinodale est généralement connue pour créer des pertes de transmission importantes dans les vitrocéramiques.

### 2.2.2. Théorie classique de nucléation et croissance des cristaux

En 1935 Becker et Döring ont formé la Théorie Classique de la Nucléation (Classical Nucleation Theory, CNT) [Becker\_1935] à partir du fondement de Volmer [Volmer\_1926]. La CNT repose sur certaines hypothèses fondamentales qui délimitent la théorie [Neuville\_2013] :

- Le germe, quelle que soit sa taille, peut être considéré avec les variables macroscopiques de la phase cristalline stable qui va se former. Cela implique les

mêmes propriétés (notamment thermodynamiques), la même composition et la même densité.

- Le germe initial est de forme sphérique de rayon  $r$  avec une interface de type plan fini, de façon à minimiser l'énergie de surface.

La seconde étape de formation de vitrocéramiques est la croissance des cristaux. Certains germes grossissent (diffusion d'espèces, mûrissement d'Ostwald [[Ostwald\\_1896](#)], [[Ostwald\\_1897](#)]) sous le traitement thermique. La croissance des germes dépend de la vitesse de diffusion des atomes dans le verre et de la manière de traverser l'interface liquide – cristal.

### Nucléations homogène et hétérogène

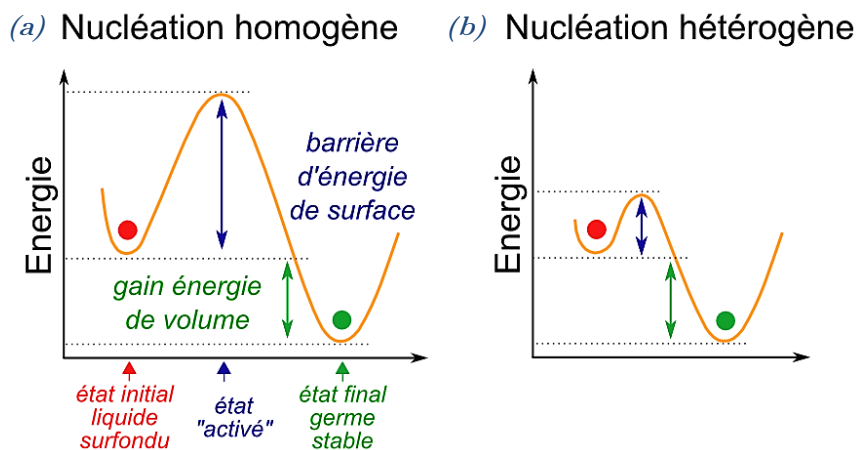
Deux types de nucléations peuvent être distinguées : homogène et hétérogène.

La nucléation homogène est un événement stochastique. C'est-à-dire il existe une probabilité identique pour former un germe cristallin dans tout le volume ou en surface. Cette formation spontanée survient lors de fluctuations de densité, de composition ou d'entropie et de toutes les activités thermiques.

La nucléation hétérogène correspond à l'apparition des cristaux sur des sites préférentiels :

- Interfaces préexistantes, comme les parois de creuset pendant le refroidissement, les défauts en surface des creusets ou les bulles ;
- Phases cristallines préalablement nucléées (impuretés et agents nucléants).

Une transformation de phase s'accompagne d'un changement d'énergie libre de Gibbs  $G$  [[Gibbs\\_1874](#)] de façon à la minimiser. La phase solide cristalline a une énergie libre inférieure à celle du liquide surfondu et donc, elle est plus stable. Pour passer de cet état métastable (verre) à cet état plus stable (vitrocéramique), il faut dépasser une barrière d'énergie. La [Figure I.25](#) présente deux schémas énergétiques illustrant le passage de l'état de liquide surfondu à celui de germes pour la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. La barrière énergétique pour la nucléation de type hétérogène est plus basse que celle de type homogène. Ceci s'explique par la présence de sites de haute énergie (défauts) favorisant l'apparition des cristaux pendant la nucléation de type hétérogène.



**Figure 1.25 :** Schémas énergétiques illustrant le passage de l'état de liquide surfondu à celui de germes pour (a) la nucléation homogène et (b) la nucléation hétérogène.

La transformation du matériau depuis un liquide surfondu vers un germe du cristal est favorisée thermodynamiquement. L'évolution de l'énergie libre du germe dépend de trois termes :

- La diminution d'énergie libre volumique. Ce terme volumique s'exprime par la relation de l'énergie libre volumique multiplié par le volume du germe cristallin sphérique :  $\frac{4\pi r^3}{3} \cdot \Delta G_V$ , où  $r$  est le rayon du germe cristallin sphérique et  $\Delta G_V$  est l'énergie libre volumique.
- L'augmentation d'énergie de surface. Ce terme est le produit de la tension de surface germe – liquide par l'aire de la surface du germe sphérique :  $4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma$ , où  $\gamma$  est la tension de surface germe – liquide.
- L'augmentation d'énergie élastique (ou énergie de contrainte). Pour une transformation liquide – solide cet aspect est négligé.

On obtient le travail de formation du germe ( $W$ ), correspondant à l'énergie libérée (pour  $W$  positif) par la formation d'un germe de rayon  $r$  (**Figure 1.26 (a)**) [Turnbull\_1949] :

$$W = \frac{4\pi r^3}{3} \cdot \Delta G_V + 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \gamma \quad (I.15)$$

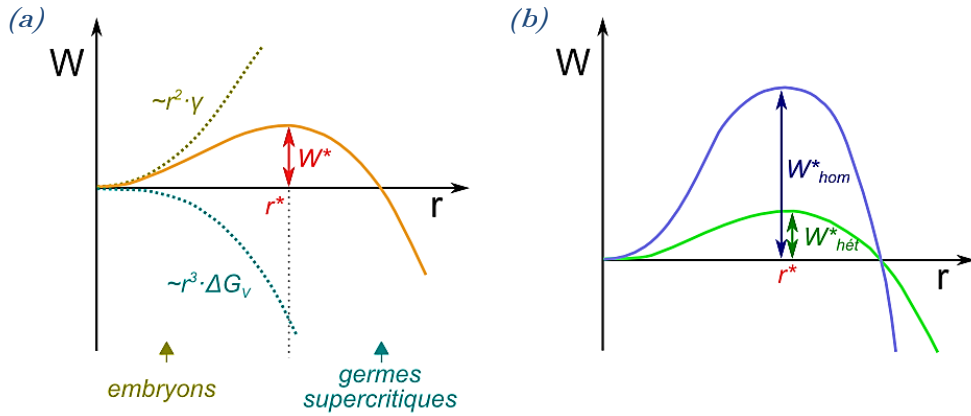
L'équation (I.15) contient un terme interfacial qui va être une barrière thermodynamique à franchir, et un terme volumique favorable à la nucléation. Pour des faibles valeurs de  $r$ , le terme d'énergie de surface domine. Pour cette raison l'embryon de cristal est encore instable et il peut se dissoudre après son apparition pour diminuer l'énergie libre du système. Pour des grandes valeurs de  $r$ , le terme d'énergie libre volumique domine, et le germe qualifié de supercritique est thermodynamiquement stable et subsiste dans le temps. Cette évolution de  $W$  en fonction de  $r$  crée une condition critique d'existence donnée par l'extremum  $\partial W / \partial r = 0$ . Cela permet de définir le rayon critique d'un germe sphérique et le travail de formation nécessaire pour son apparition :

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad \text{et} \quad W^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma^3}{\Delta G_V^2} \quad (I.16)$$

où  $r^*$  est le rayon du germe cristallin critique et  $W^*$  est le travail de formation nécessaire pour l'apparition d'un germe de rayon critique.

D'après (I.16), pour passer la barrière thermodynamique et pour former des germes stables il est nécessaire de fournir au système une quantité d'énergie minimale. L'étude thermodynamique montre que pour la nucléation de type hétérogène la barrière d'énergie est abaissée par rapport à celle de type homogène (**Figure I.26 (b)**). Ceci s'explique par le changement de la géométrie des germes (l'angle de contact entre le germe et la surface propice à la nucléation hétérogène, ou l'angle de raccordement,  $\theta$ ) et par l'ensemble des termes d'énergie de surface correspondant à toutes les interfaces (comme germe – liquide, catalyseur – germe, catalyseur – liquide). La relation entre les travaux de formation nécessaires pour l'apparition d'un germe par la nucléation homogène ( $W_{hom}^*$ ) et la nucléation hétérogène ( $W_{hét}^*$ ) peut être présentée par l'équation suivante :

$$W_{hét}^* = \frac{1}{4} \cdot W_{hom}^* \cdot (2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad (I.17)$$



**Figure I.26 :** (a) Variation du travail de formation d'un germe sphérique et de ses deux composantes surfaciques et volumiques en fonction de son rayon. (b) La comparaison du travail de formation d'un germe pour la nucléation homogène et hétérogène.

A noter que l'énergie interfaciale ( $\gamma$ ) est difficile à déterminer expérimentalement et elle représente une inconnue majeure dans la CNT.

### Croissance

Une fois que la formation d'un germe de taille critique est survenue la croissance cristalline intervient. La croissance des cristaux dépend de la vitesse de croissance (vitesse de passage entre des interfaces) et de la fréquence de saut (fréquence de vibration des atomes). Il faut tenir compte des phénomènes suivants : l'absorption (la vitesse d'attachement d'un atome du liquide à un cristal,  $v_{ic}$ ) et la désorption (la vitesse de détachement d'un atome d'un cristal,  $v_{cl}$ ), aussi la distance de saut (ou distance interatomique,  $d_\lambda$ ) et la fréquence de saut ( $\nu$ ). Le processus de désorption est moins favorisé

en raison de la pénalité énergétique pour un atome d'état équilibre cristallin (**Figure I.27**) [Volmer\_1931] [Turnbull\_1960].

La vitesse de croissance ( $V$ ) des cristaux correspond à la différence entre les vitesses d'absorption et de désorption :

$$V = d_\lambda \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B \cdot T}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B \cdot T}\right)\right]$$

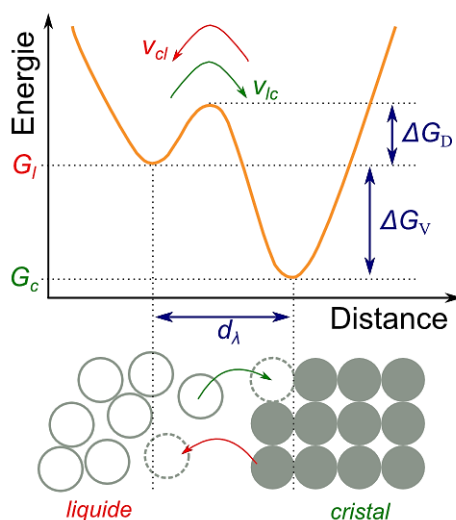
où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.

La fréquence de saut ( $v$ ) lie le coefficient de diffusion ( $D$ ) et la distance de saut :

$$v \approx \frac{D}{d_\lambda^2} \quad (I.18)$$

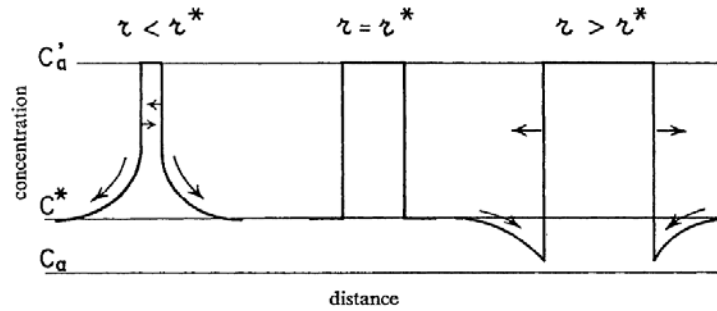
Donc, la vitesse de croissance devient :

$$V \approx \frac{D}{d_\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{k_B \cdot T}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_V}{k_B \cdot T}\right)\right] \quad (I.19)$$



**Figure I.27 :** Schémas énergétiques illustrant le mécanisme de croissance des cristaux en passant de l'état liquide surfondu à l'état solide. Où  $\Delta G_D$  est la variation d'énergie nécessaire à l'attachement d'un atome,  $\Delta G_V$  est la variation d'énergie libre et  $d_\lambda$  est la distance de saut.

Cependant tous les germes ne se croissent pas. Pendant l'étape de croissance, quelques-uns des cristaux deviennent plus grands, les autres disparaissent. Les petits cristaux agissent comme « des substances nutritives » et ils vont se redissoudre dans le liquide surfondu pour permettre la croissance des grands cristaux plus stables (c'est le phénomène de mûrissement d'Ostwald), **Figure I.28** [Zarzycki\_1970], [Huston\_1966].



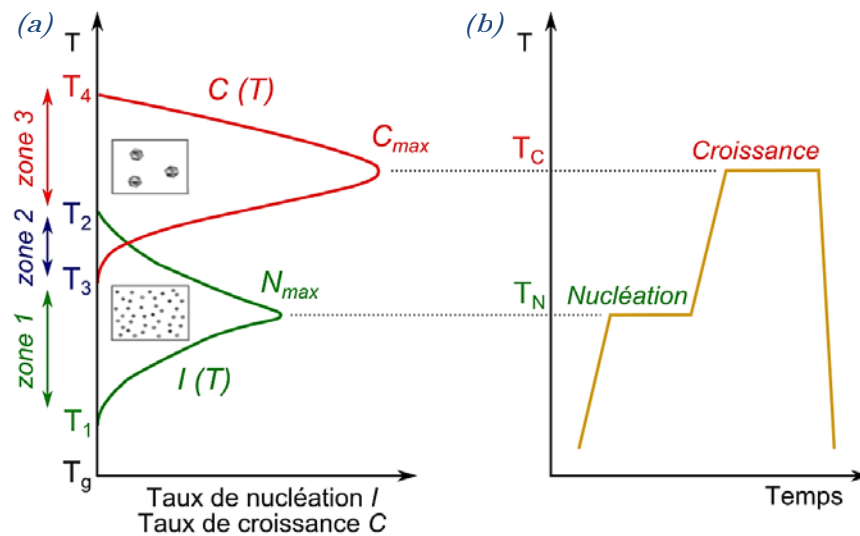
**Figure 1.28 :** Evolution schématique du profil de concentration pendant la croissance des cristaux (ou le mûrissement d'Ostwald). Les particules ayant un rayon ( $r$ ) inférieur au rayon critique ( $r^*$ ) se dissolvent et nourrissent celles ayant un rayon supérieur à  $r^*$ , [Zarzycki\_1970]. Où  $C_a$  correspond à la composition du verre initial,  $C^*$  à celle de la phase vitreuse après dévitrification et  $C_a'$  à celle des cristallites.

Selon la cinétique, il est plus facile de nucléer beaucoup des petits cristaux que des grands. Cependant, les petits cristaux ont un grand rapport surface – volume et ces atomes localisés à surface sont énergiquement moins stables que ceux à l'intérieur de cristaux. Thermodynamiquement des grands cristaux sont favorisés pour un traitement thermique de croissance et leur rapport surface – volume est plus faible. Donc, son état énergétique est plus bas et sa croissance est favorisée. Les aspects théoriques du phénomène de mûrissement d'Ostwald ont été développés par Lifshitz et Slyozov [Lifshitz\_1961], et Wagner [Wagner\_1961].

### 2.2.3. Contrôle de la structure de vitrocéramiques

La température et la durée de traitement thermique d'un verre sont déterminées par la nature du matériau et par la taille des cristaux souhaitée. Sur la **Figure 1.29 (a)** on illustre l'évolution des taux de nucléation ( $I$ ) et de croissance ( $N$ ) en fonction de la température. Dans la zone 1, les germes cristallins se forment, mais ils ne peuvent pas croître. Dans la zone 3, il n'y a pas de formation de nouveaux germes, mais seulement une croissance des cristaux. Dans la zone 2, la nucléation et la croissance peuvent exister en même temps. En réalité la superposition des deux courbes (zone 2) peut être plus ou moins importante. Pour avoir des bonnes propriétés de la vitrocéramique il faut produire beaucoup des cristaux dispersés de manière homogène dans le volume du verre et les cristaux doivent être de petite taille pour ne pas limiter la transparence. Dans le cas idéal, la superposition des courbes doit être la plus petite possible, ce qui permet de contrôler le taux de cristallisation du verre.

Généralement pendant le procédé de fabrication de la vitrocéramique nous utilisons deux paliers (**Figure 1.29 (b)**) : 1<sup>er</sup> à  $T_N$  pour créer le maximum des nucléis, et 2<sup>em</sup> à  $T_C$  pour faire croître des cristaux à la taille homogène et souhaitée. Si le recouvrement des deux courbes est important alors un seul palier peut être utilisé à la température située dans la zone 2 pour avoir la nucléation importante et la croissance lente.



**Figure I.29 :** (a) Evolution du taux de nucléation ( $I$ ) et la croissance ( $C$ ) en fonction de la température. (b) Schémas d'un procédé de fabrication d'une vitrocéramique. Où  $N_{max}$  est la quantité maximale des nucléis à la température  $T_N$  et  $C_{max}$  est la concentration maximale des cristaux à  $T_C$  dans la vitrocéramique.

## 2.3. Caractérisation de la vitrocéramique

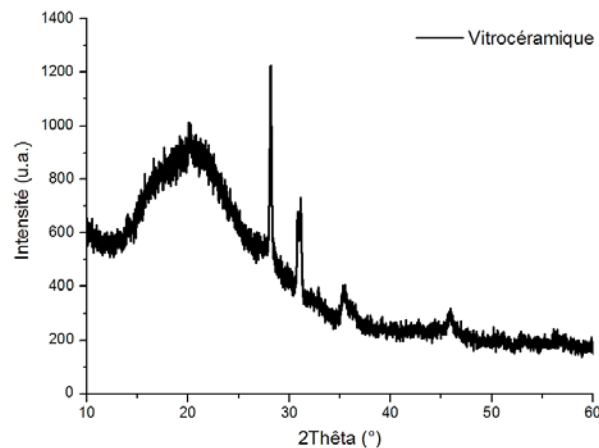
Les caractéristiques de la vitrocéramique dépendent de la composition des matrices vitreuse et cristalline. Nous nous intéressons ici aux trois caractéristiques principales de la vitrocéramique : structurale, thermique et optique.

### 2.3.1. Caractérisation structurale

La vitrocéramique est constituée d'une phase amorphe comportant des cristaux. Cette microstructure peut être déterminée à l'aide de microscopie MEB. Par ailleurs les cristaux sont principalement caractérisés par leurs structures cristallines. De fait les techniques les plus adaptées pour les caractériser sont la DRX et la microscopie MET. La partie suivante sera dédiée à la présentation de ces techniques.

#### DRX

Le diffractogramme d'une vitrocéramique présente la superposition des traits d'un verre (des pics larges) et d'un matériau cristallisé (des pics minces). Un exemple de diffractogramme d'une vitrocéramique est présenté sur la **Figure I.30**.



*Figure I.30 : Diffractogramme de la vitrocéramique, phase cristalline correspond à  $MgSiO_3$ .*

### Microscopie (MEB et MET)

Pour voir un objet de taille  $d$  il faut un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  telle que  $\lambda < d$ . Si nous voulons observer des cristaux de taille nanométrique ou encore retrouver des paramètres de réseau cristallin (des angströms), il nous faut utiliser des microscopes électroniques, comme MEB ou MET.

Si les cristaux sont suffisamment grands (jusqu'à dizaine des nm) nous pouvons utiliser le MEB pour observer la microstructure et la répartition des éléments. Pour les objets plus petits il est préférable d'utiliser le MET. Il permet :

- D'observer les cristaux nanométriques (la taille, la forme et la distribution dans la matrice vitreuse) en mode image ;
- De déterminer les paramètres de maille et le groupe d'espace de phase cristalline à partir de la reconstruction du réseau réciproque à partir des clichés de diffraction (mode diffraction).

### 2.3.2. Caractérisation thermique

La présence de cristaux dans une matrice vitreuse peut changer fortement ses propriétés. Par exemple, le coefficient de dilatation du verre peut devenir quasiment nul grâce à l'ajout d'une phase cristalline. C'est pourquoi mesurer et contrôler le taux de cristallisation est d'une grande importance. Cela peut être fait en utilisant les méthodes calorimétriques que l'on présente ci-après.

#### ATD/TG (Taux de cristallisation)

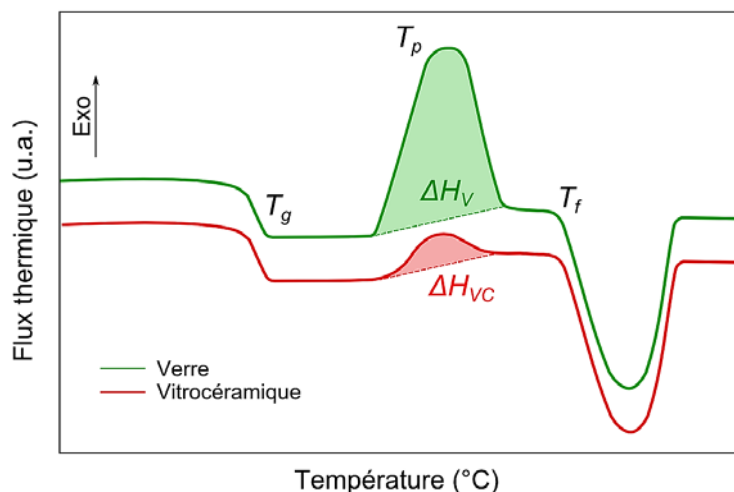
Le verre fabriqué en passant une étape de traitement thermique devient la vitrocéramique. Pour évaluer le taux de cristallisation du matériau, nous pouvons utiliser les techniques d'analyse calorimétrique, comme l'ATD/TG ou DSC (Differential Scanning Calorimetry). La détermination du



taux de cristaux se fait par la comparaison des pics de cristallisation avant (verre) et après (vitrocéramique) le traitement thermique (*Figure I.31*) :

$$\% \text{ Cristallisation} = \frac{\Delta H_V - \Delta H_{VC}}{\Delta H_V} \cdot 100\% \quad (I.20)$$

où  $\% \text{ Cristallisation}$  correspond au taux de cristallisation d'une vitrocéramique,  $\Delta H_V$  et  $\Delta H_{VC}$  sont les surfaces des pics de cristallisation du verre et de la vitrocéramique correspondant.



*Figure I.31 : Thermogrammes schématisques d'un verre et d'une vitrocéramique (obtenue par le traitement thermique de ce verre) faits par l'ATD/TG.*

### Dilatation thermique

Les vitrocéramiques connues présentent une large gamme de coefficients de dilatation thermique (de  $-4$  à  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [Neuville\_2013]. Ces derniers peuvent être ajustés grâce à la précipitation de cristaux dont les coefficients de dilatation thermique sont différents de celui de la matrice vitreuse. Le coefficient de dilatation globale de la vitrocéramique est alors égal à la moyenne pondérée des coefficients de dilatation de chaque phase. On peut obtenir une dilatation moyenne nulle, voir négative. Le matériau obtenu par le traitement thermique d'un verre d'aluminosilicate de lithium représente la plus grande part des vitrocéramiques commercialisées (transparence, coefficient de dilatation pratiquement nulle, et résistance mécanique à haute température  $\sim 700^\circ\text{C}$ ). Par exemple la vitrocéramique Zerodur<sup>4</sup> de Schott est utilisée pour les miroirs de télescope grâce à un coefficient de dilatation nul [Barton\_2005].

<sup>4</sup> La vitrocéramique Zerodur a la composition suivante :  $\sim 52\%$   $\text{SiO}_2$ ,  $\sim 25\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\sim 7\%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\sim 3,5\%$   $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\sim 2,5\%$   $\text{TiO}_2$ ,  $\sim 2\%$  autres.

### 2.3.3. Caractérisation optique

Pour la plupart des vitrocéramiques, on cherche une composition et un protocole de traitement thermique qui permet d'avoir la transparence maximale. Comme la vitrocéramique possède une phase cristalline, il est possible de la doper par des terres rares ou des éléments de transition afin de lui conférer des propriétés photoniques (vitrocéramique photosensible, laser, amplificateur, etc.).

#### Transparence

La transparence d'une vitrocéramique dépend de la taille de ses cristaux qui peuvent provoquer deux types de diffusion élastique de la lumière : la diffusion de type Rayleigh [Strutt\_1899] et la diffusion de type Mie [Mie\_1908].

Dans le premier cas, la vitrocéramique contient les cristaux de taille inférieure aux longueurs d'onde incidentes, la diffusion de type Rayleigh est alors appliquée. Le régime de Rayleigh est décrit par la loi :

$$I = \frac{(1+\cos^2\theta)}{L^2} \cdot \frac{8\pi^4}{\lambda^4} \cdot r^6 \cdot \left[ \frac{M^2-1}{M^2+1} \right]^2 \cdot I_0 \quad (I.21)$$

où  $I$  et  $I_0$  sont les intensités de la lumière diffusée et incidente,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière,  $\theta$  est l'angle de diffusion,  $r$  est le rayon des particules,  $L$  est la distance entre deux particules diffusantes et  $M$  est le rapport entre l'indice de réfraction des particules et celui de la matrice.

Selon cette équation, pour avoir la vitrocéramique transparente il faut :

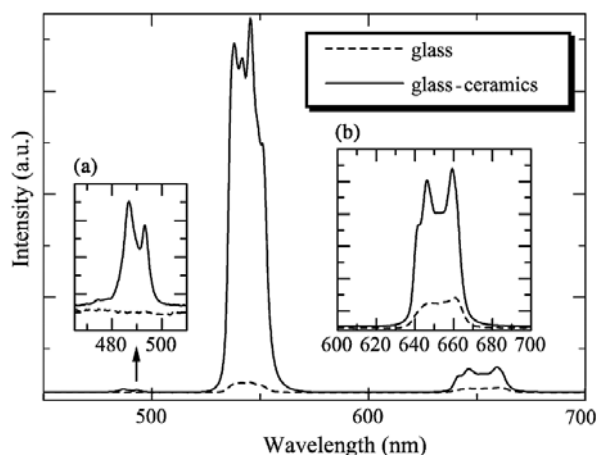
- Soit  $M \sim 1$ , le rapport d'indice de réfraction entre le verre et les cristaux est faible (c.à.d. les indices du verre et du cristal soient très voisins) ;
- Soit  $\frac{r^6}{\lambda^4} \ll 1$ , la taille des cristaux est très inférieure à la longueur d'onde de la lumière incidente (par exemple, pour une longueur d'onde 1.55  $\mu\text{m}$ , les cristaux doivent être plus petit que  $\sim 130$  nm).

La plupart des vitrocéramiques transparentes comportent de cristaux de taille bien inférieure à 100 nm.

Dans le deuxième cas, la vitrocéramique contient les cristaux de taille plus grande que les longueurs d'onde incidentes. La théorie de Rayleigh ne s'applique plus, il faut utiliser la théorie de diffusion de type Mie. Cette théorie est peu répandue à cause de la limitation due à forme des particules (seulement sphériques). Les cristaux contenus dans une vitrocéramique ne présentent pas une forme sphérique.

#### Emission

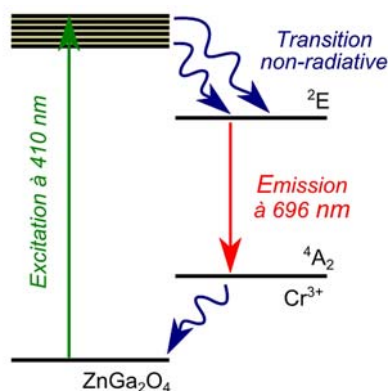
Grâce à sa partie cristalline la vitrocéramique peut encapsuler les terres rares et les éléments de transition. Cette encapsulation permet de conférer des propriétés spectroscopiques particulières et différentes de celles de verre amorphe (Figure I.32) [Qiu\_2004].



**Figure I.32** : Spectre de luminescence du verre et de la vitrocéramique de composition  $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{AlO}_{1.5}\text{-}28\text{PbF}_2\text{-}22\text{CdF}_2\text{-}3.9\text{GdF}_3\text{-}0.1\text{HoF}_3\text{-}1\text{YbF}_3$  sous une excitation de 980 nm, [Qiu\_2004].

La partie amorphe de la vitrocéramique est caractérisée par son énergie de phonon et elle ne doit pas absorber à la longueur d'onde d'excitation. La partie cristalline peut avoir une faible quantité de dopage, elle doit absorber la longueur d'onde d'excitation et avoir un gap d'énergie important entre les niveaux émetteur et fondamental.

La vitrocéramique allie la transparence du verre amorphe et les propriétés spectroscopiques d'un cristal. Par exemple, Chenu [Chenu\_2014] a montré la faisabilité d'une vitrocéramique transparente par la cristallisation de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dopé  $\text{Cr}^{3+}$  dans une matrice du type  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$ . La vitrocéramique présente une transparence équivalente à celle du verre parent et une phosphorescence comparable à celle observée dans les massifs de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ . Ces cristaux dopés  $\text{Cr}^{3+}$  possèdent un système à quatre niveaux énergétiques (Figure I.33) : deux niveaux énergétiques de la matrice cristalline et deux niveaux de  $\text{Cr}^{3+}$ . La phase cristalline absorbe la lumière d'excitation à 410 nm. Par la transition non-radiative elle transfère l'énergie à  $\text{Cr}^{3+}$ , lequel émet de la lumière à 696 nm.



**Figure I.33** : Schéma énergétique d'excitation et d'émission des cristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dopé  $\text{Cr}^{3+}$ .

### 3. Fabrication des préformes

Il existe de nombreuses manières d'élaborer des préformes pour les fibres optiques, en utilisant les voies gazeuse, liquide ou solide. Les méthodes les plus répandues sont présentées dans le *Tableau I.5*.

*Tableau I.5 : Comparaison des principales méthodes de fabrication des préformes optiques.*

Méthode de fabrication	Avantage et Limitation des méthodes
MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) Par le dépôt de couches successives de matériaux à l'intérieur d'un tube de silice chauffé en rotation. <i>[MacChesney_1974]</i>	+ faibles pertes optiques, + haute pureté de dépôt, – choix des dopants limité, – faible niveau de dopage.
Extrusion Par l'écoulement du matériau à travers une filière pendant le fibrage. <i>[Ravi Kanth Kumar_2003]</i>	+ adapter aux matériaux à faible $T_g$ , – pas adapter aux verres de silice, – contrôle précis de température, – structure simple,
Perçage Par le perçage d'un barreau plein <i>[Dai_2003]</i>	– longueur de la préforme courte, – grand espacement entre les trous – état de surface des trous irrégulier.
Stack-and-Draw Par l'assemblage des capillaires creux ou pleins de faible diamètre dans un tube. <i>[Knight_1996]</i>	+ liberté de conception, + grande différence d'indice possible, – grande pureté des capillaires, – choix des matériaux limité.
Rod-in-tube Par l'insertion d'un barreau dans un tube. <i>[Curtiss_1957]</i>	+ facilité d'assemblage d'une préforme, + possible d'utiliser les matériaux différents, – complexité de fabrication de barreau, – problèmes aux interfaces.

Au laboratoire Xlim nous avons développé un procédé appelé Modified Powder-in-Tube Technique (MPIT), qui permet d'utiliser les matériaux sous forme pulvérulente (poudres du verre et de la vitrocéramique dopées ou non, métaux, etc.). Les avantages principaux de la MPIT sont la facilité de fabrication des préformes optiques, la grande liberté de géométrie possible et la nature des matériaux utilisables (verre, métaux, vitrocéramiques, etc.) facilement associable au classique Stack-and-Draw des fibres microstructurées. La mise en place de cette technique a été faite au cours de la thèse de S. Leparmentier *[Leparmentier\_2010]*.

### 3.1. Description du procédé de synthèse de préforme

En 1995 Ballato [\[Ballato\\_1995\]](#) a présenté la fabrication d'un tronçon homogène de 250 m d'une fibre optique constituée d'une gaine de silice et d'un cœur de composition  $54\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-}27\text{SiO}_2\text{-}18\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Sb}_2\text{O}_3$  à l'aide du procédé Powder-in-tube. La différence de comportement en température entre ces deux matériaux a pu être compensée grâce à l'utilisation d'un tube (et donc d'une gaine) épais. Cette solution a permis d'éviter la formation de fissures dans la fibre optique et aucun cristal n'a été observé dans le produit final.

En 2005 Silitec Fibers a démontré la possibilité d'insérer une préforme MCVD dans un tube de silice mince, l'espace libre entre les deux étant rempli par de la poudre de silice d'une grande pureté [\[Pedrido\\_2005\]](#). Avant le fibrage, une étape de vitrification de la poudre de silice a été ajoutée pour consolider la gaine de la préforme. Cela permet d'augmenter le diamètre de la gaine de silice et de diminuer le coût de fabrication des préformes en utilisant des tubes à bords minces. Ces travaux ont débouché sur le deuxième brevet [\[Sandoz\\_2010\]](#) qui propose de nombreuses zones possibles de remplissage des tubes.

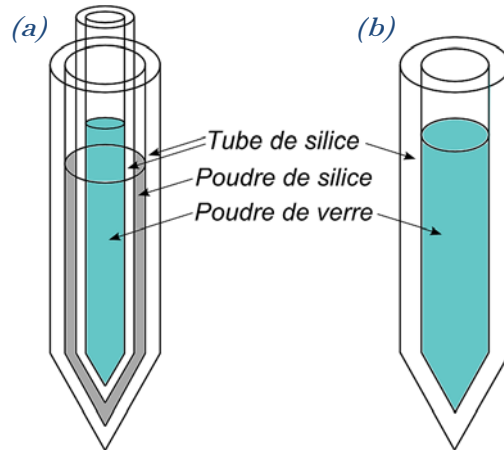
Ensuite, en 2009 Scott a fabriqué une fibre optique avec la gaine  $\text{SiO}_2$  et le cœur cristallin de silicium en utilisant le procédé poudre [\[Scott\\_2009\]](#).

A Xlim nous utilisons la cette technique appelée MPIT pour préparer nos préformes [\[Leparmontier\\_2010\]](#), [\[Auguste\\_2014\]](#). Elle consiste dans un premier temps à l'assemblage de tubes de silice et de matériaux pulvérulents différents. A ce stade la technique est identique à la technique du Powder-in-tube, en dehors de la complexité possible liée aux structures fibres actuelles (PCF). La [Figure I.34](#) donne un exemple de montages plus ou moins complexes utilisant cette technique.

L'utilisation des poudres oblige de prendre en compte certaines précautions :

- la pureté (pureté chimique du matériau,  $\text{OH}^-$  adsorbé par la surface et  $\text{OH}^-$  chimisorbé),
- la granulométrie (taille uniforme et homogène),
- la porosité (porosité interne des grains et porosité externe entre des grains),
- la compacité de la poudre.

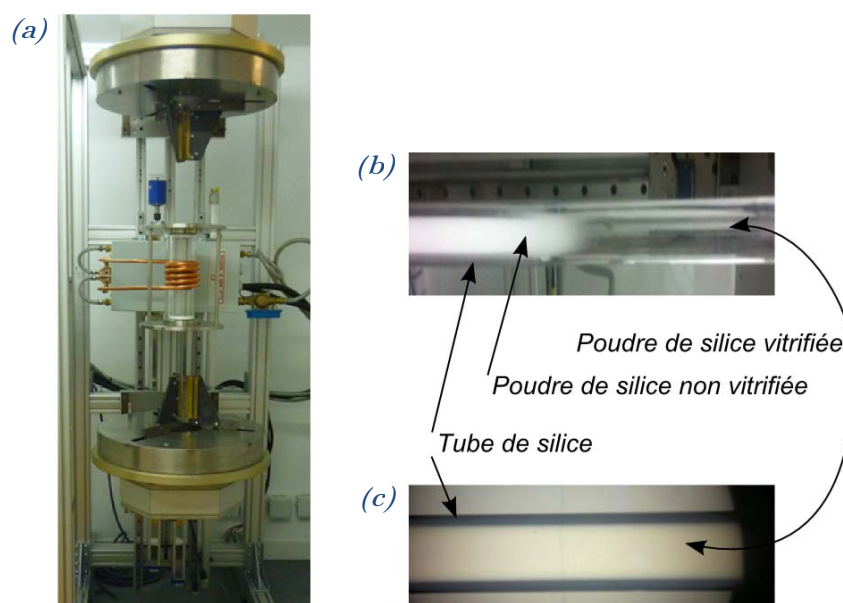
Cependant, la fabrication des préformes dépend principalement de la nature de la poudre de verre ou de vitrocéramique utilisée (sa capacité d'adsorber l'humidité, sa granulométrie, ses températures de transition vitreuse et de fusion, possible dégazage, son coefficient de dilatation, etc.).



*Figure I.34 : Schéma des assemblages de la préforme par (a) la MPIT et (b) Poudre-in-tube.*

### 3.2. Tour de consolidation

Une étape supplémentaire a été ajoutée pour consolider (voir vitrifier) la poudre et ainsi supprimer les zones d'air présentes dans le matériau pulvérulent. Pour cette raison, Xlim en collaboration avec Silitec Fibers SA Company a conçu et réalisé une tour de consolidation académique basé sur le brevet et travaux de C. Pedrido [Pedrido\_2005] (*Figure I.35 (a)*). Elle permet de densifier la poudre en collapsant des grains par l'action conjuguée de la dépression et du chauffage, et également purifier la poudre par balayage d'hélium. Cette opération de consolidation se fait sous dépression et apporte ainsi **un contrôle de l'état d'oxydation du matériau**, il est possible d'avoir une atmosphère réductrice (dépression simple) ou oxydante (dépression sous léger flux d'oxygène). C'est cette étape supplémentaire qui apporte l'originalité de la méthode, et lui confère le terme de **Modified Powder-in-Tube**. Pour solidifier une préforme il est alors nécessaire de monter à une température légèrement supérieure à la  $T_g$  du verre contenu dans le tube ou la préforme de silice.



**Figure I.35 :** (a) Schéma de tour de consolidation de Xlim. (b) Images d'une préforme avec la poudre de silice pure vitrifiée et non vitrifiée. (c) Image d'une préforme vitrifiée en polariscope pour mettre en évidence les éventuelles contraintes.

Cette méthode de synthèse sera utilisée pour la réalisation des préformes à venir. L'opération de fibrage qui suit est alors classique (identique à la méthode décrite par S. Leparmentier [Leparmentier\_2010]), et devra permettre d'établir la procédure de fibrage qui devra prendre en compte en particulier :

- La température de fibrage et plus précisément la tension mécanique de fibrage, paramètre important puisque directement lié à la **cinétique de diffusion des espèces chimiques** entre la gaine et le cœur de la fibre au cours du fibrage. Nous reparlerons plus précisément de l'effet de la diffusion pendant le fibrage dans l'Annexe I.B « Diffusion pendant le fibrage ».
- Les vitesses de descente de préforme et d'enroulement de la fibre, qui déterminent à elles deux la **cinétique de fibrage**.

## Conclusion

Ce chapitre a permis de faire un rappel sur les différents types de verre utilisable dans le domaine de l'optique et plus particulièrement des fibres optiques. Les définitions de verres amorphes et de vitrocéramiques ont été mises en place ainsi que leurs techniques de synthèses et d'analyses. Les différentes techniques de fabrication de verre ont été précisées et deux d'entre elles (Fusion Laser CO<sub>2</sub> et Melt – Quenching) seront utilisées pour la réalisation de verres et de fibres optiques

associées dans les chapitres suivants. Différentes familles de verre et de vitrocéramique ont également été présentées, montrant le fort potentiel et attractivités de ceux-ci via leurs propriétés chimiques, thermiques et optiques. Certaines de ces propriétés seront abordées et utilisées dans les réalisations des chapitres suivants. Enfin une présentation rapide, mais nécessaire, du procédé MPIT (Modified Powder-in-Tube) a été faite, reprenant en partie les travaux de thèse de S. Leparmentier (*[Leparmentier\_2010]*) et abondamment utilisés dans le cadre de cette thèse.



# Bibliographie

- [Adams\_1961] R. W. Adams, Phys. Chem. Glas., 7, p. 39-49, 1961.
- [Auguste\_2014] J. L. Auguste, G. Humbert, S. Leparmentier, M. Kudinova, P. O. Martin, G. Delaizir, K. Schuster, D. Litzkendorf, « Modified Powder-in-Tube Technique based on the consolidation processing of powder materials for fabricating specialty optical fibers », Materials, 7, p. 6045-6063, 2014.
- [Ballato\_1995] J. Ballato, E. Snitzer, « Fabrication of fibres with high rare-earth concentrations for Faraday isolator applications », Appl. Optics, 34 (30), p. 6848-6854, 1995.
- [Barrat\_1997] J. A. Barrat, B. M. Jahn, J. Amossé, R. Rocchia, F. Keller, G. R. Poupeau, « Geochemistry and origin of Libyan Desert glasses », Geochimica et Cosmochimica Acta, 61 (9), p. 1953-1959, 1997.
- [Barton\_2005] J. Barton et C. Guilleminet, « Le verre. Science et technologie », EDP Sciences, 440 pages, 2005.
- [Beall\_1969] G. H. Beall, « Transparent glass – ceramic », J. Mater. Sci., 4, p. 340-352, 1969.
- [Becker\_1935] R. Becker, W. Döring, « Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten dämpfen », Ann. Phys., 24, p. 719-752, 1935.
- [Bontemps\_1868] G. Bontemps, « Guide du verrier », Librairie du dictionnaire des arts et manufactures, Paris, 797 pages, 1868.
- [Cahn\_1962] J. W. Cahn, « Coherent fluctuations and nucleation in isotropic solids », Acta Metallurgica, 10, p. 907-913, 1962.
- [Cahn\_1968] J. W. Cahn, « Spinodal decomposition », Trans. Met. Soc. AIME, 242, p. 166-179, 1968.
- [Cerinnov\_2015] <http://www.cerinnov.com/fr/produits/machines-laser/fusion-et-densification/>.
- [Chenu\_2014] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, M. Allix, « Long-lasting luminescent  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  transparent glass-ceramics », J. Mater. Chem. C, 2, p. 10002-10010, 2014.
- [Clare\_1989] A. G. Clare, J. M. Parker, « The effect of refractive index modifiers on the thermal expansion coefficient of fluoride glasses », SPIE, 1048 (6), p. 49-56, 1989.
- [Coutures\_1990] J. P. Coutures, D. Massiot, C. Bessada, P. Echegut, J. C. Rifflet, T. Taulelle, « An aluminum-27 NMR study of liquid aluminates in the 1600-2000°C temperature range », C. R. Acad. Sci., Serie II, 310, p. 1041-1045, 1990.
- [Curtiss\_1957] L. E. Curtiss, Ann Arbor, Mich., « Glass fiber optical devices », Patent US 3589793 A, 6 pages, 1957.

- [Dai\_2003] G. Dai, S. Solinas, F. Veronelli, M. Arimondi, Pirelli & C Spa, « Methode and apparatus for drilling preforms for holey optical fibers », Patent WO 2005003046 A1, 2003.
- [Dietzel\_1942] A. Dietzel, « Die kationenfeldstärken und ihre beziehungen zu entglasungsvorgängen, zur verbindungsbildung und zu den schmelzpunkten von silikaten », Z. Elektrochem. 48, p. 9-23, 1942.
- [Elmer\_1977] T. H. Elmer, Corning Glass Works, « Process for dewatering porous glass », Patent US 4105427 A, 5 pages, 1977.
- [Fanderlik\_2013] I. Fanderlik, « Silica glass and its application », Elsevier, New York, 305 pages, 2013.
- [French\_1992] R. H. French, R. Abou-Rahme, D. J. Jones, L. E. McNeil, « Absorption enge and band gap of SiO<sub>2</sub> fused silica glass », J. Am. Cer. Soc., 28, p. 63-80, 1992.
- [Gambling\_1976] W. A. Gambling, « Low-loss optical fibres », XXIII Congresso per l'Elettronice, Roma, 1976.
- [Gibbs\_1874] J. W. Gibbs, « On the equilibrium of heterogeneous substances », Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 3, p. 108-248, 343-524, 1874-1878. Reproduced in both The Scientific Papers, p. 55-353, 1906 and The Collected Works of J. Willard Gibbs, p. 55-353, 1928.
- [Granger\_2013] G. Granger, « Etude et développement de fibres optiques par voie sol-gel composées de nanocristaux à base d'oxyde (ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>). Application aux sources lasers. », Manuscrit de thèse, Université de Limoges, 198 pages, 2013.
- [Hennet\_2011] L. Hennet, V. Cristiglio, J. Kozaily, I. Pozdnyakova, H. E. Fischer, A. Bytchkov, J. W. E. Drewitt, M. Leydier, D. Thiaudière, S. Gruner, S. Brassamin, D. Zanghi, G. J. Cuello, M. Koza, S. Magazù, G. N. Greaves, D. L. Price, « Aerodynamic levitation and laser heating. Applications at synchrotron and neutron sources », Eur. Phys. J. Special Topics, 196, p. 151-165, 2011.
- [Hory\_2010] A. Hory, Cerlase, « Method for melting at least one powdered mineral material », Patent, US 8627685 B2, 5 pages, 2010.
- [Hruby\_1972] A. Hruby, « Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA », Czech. J. Phys., 22, p. 1187-1193, 1972.
- [Huang\_2012] P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krashennnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, D. A. Muller, U. Kaiser, « Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene », Nano Lett., 12 (2), p. 1081-1086, 2012.
- [Humbach\_1996] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, W. Heitmann, « Analysis of OH absorption bands in synthetic silica », J. Non-Cryst. Solids, 203, p. 19-26, 1996.
- [Huston\_1966] E. L. Huston, J. W. Cahn, J. E. Hilliard, « Spinodal decomposition during continuous cooling », Acta Met., 14, p. 1053-1062, 1966.
- [Kaiser\_1961] W. Kaiser, C. G. B. Garrett, « Two-photon excitation in CaF<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> », Phys. Rev. Lett., 7, p. 229-231, 1961.

- [*Knight\_1996*] J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. Russell, D. M. Atkin, « All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding », *Opt. Lett.*, 21, p. 1547-1549, 1996.
- [*Kozmidis-Petrovic\_2012*] A. Kozmidis-Petrovic, J. Sestak, « Forty years of the Hruby glass-forming coefficient via DTA when comparing other criteria in relation to the glass stability and vitrification ability », *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110, p. 997-1004, 2012.
- [*Kundu\_1992*] D. Kundu, G. De, B. Karmakar, A. Patra, D. Ganguli, « Sol-gel preparation of silica glass », *Bull. Mater. Sci.*, 15 (5), p. 453-457, 1992.
- [*Le Losq\_2012*] C. Le Losq, « Rôle des éléments alcalins et de l'eau sur les propriétés et la structure des aluminosilicates fondus et vitreux : implications volcanologiques », Manuscrit de thèse, Université de Paris Diderot (Paris 7), 611 pages, 2012.
- [*Leparmentier\_2010*] S. Leparmentier, « Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre / silice ou verre / air / silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres », Manuscrit de thèse, Université de Limoges, 221 pages, 2010.
- [*Leydier\_2010*] M. Leydier, « Méthode complémentaires pour l'étude de verres et liquides fondus sur grands instruments. Structure et dynamique », Manuscrit de thèse, Université d'Orléans, 153 pages, 2010.
- [*Lifshitz\_1961*] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, « The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions », *J. Phys. Chem. Solids*, 19, p. 35-50, 1961.
- [*MacChesney\_1974*] D. J. B. MacChesney, P. B. O'Connor, H. M. Presby, « A new technique for preparation of low loss and graded index optical fibers », *Proceedings IEEE*, 62, p. 1278-1279, 1974.
- [*Malitson\_1965*] I. H. Malitson, « Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica », *J. Opt. Soc. Am.*, 55 (10), p. 1205-1208, 1965.
- [*Mie\_1908*] G. Mie, « Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions », *Ann. Phys.*, 25, p. 377-445, 1908.
- [*Millot\_2009*] F. Millot, J. C. Rifflet, G. Wille, V. Sarou-Kanian, « Density and surface tension of liquid iron oxide », *High Temperatures-High Pressures*, Old City Publishing, 38 (3), p. 245-257, 2009.
- [*Morel\_2010*] C. Morel, « Etude de l'obtention par voie de fusion et solidification contrôlées de poudres de manganite de lanthane et de strontium pour application dans les couches de cathode de piles à combustible de type SOFC », Manuscrit de thèse, Université d'Orléans, 207 pages, 2010.
- [*Mozzi\_1969*] R. L. Mozzi, B. E. Warren, « The structure of vitreous silica », *J. Appl. Cryst.*, 2, p. 164-172, 1969.
- [*Mysen\_2005*] B. Mysen, P. Richet, « Silicate glasses and melts », Elsevier, 560 pages, 2005.
- [*Neuville\_2013*] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montgne, « Du verre au cristal. Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications », EDP Sciences, 597 pages, 2013.

- [*Ostwald\_1896*] W. Ostwald, « Lehrbuch der Allgemeinen Chemie », 2 (1), Leipzig, Germany, 1896.
- [*Ostwald\_1897*] W. Ostwald, « Studien über die bildung und umwandlung fester Körper », Zeitschrift für physikalische Chemie, 22, p. 289-330, 1897.
- [*Pauling\_1942*] L. Pauling, « The nature of chemical bond », 3<sup>rd</sup> Ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 644 pages, 1960.
- [*Pedrido\_2005*] C. Pedrido, Daetwyler Fiber Optics SA, « Optical fiber and its preform as well as method and apparatus for fabrication them », Patent WO 2005102947 A1, 2005.
- [*Peligot\_1862*] E. Peligot, « Douze leçons sur l'art de la verrerie », Edité par Bourdier, Paris, 112 pages, 1862.
- [*Pérez\_2004*] J. P. Pérez, « Optique : fondements et applications », 7<sup>ème</sup> Ed., Dunod, Paris, 736 pages, 2004.
- [*Qiu\_2004*] J. B. Qiu, A. Makishima, « Frequency up-conversion luminescence in Yb<sup>3+</sup>-Ho<sup>3+</sup> co-doped Pb<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub> nano-crystals precipitated transparent oxyfluoride glass-ceramics », Sci. Technol. Adv. Mater., 5, p. 313-317, 2004.
- [*Ravi Kanth Kumar\_2003*] V. V. Ravi Kanth Kumar, A. George, J. Knigh, P. Russell, « Tellurite photonic crystal fiber », Opt. Express, 11 (20), p. 2641-2645, 2003.
- [*Rawson\_1948*] H. Rawson, « The relationship between liquidus temperature, bond strength and glass formation », C. R. IV<sup>ème</sup> Congrès International du Verre, Paris Imp., Chaix Paris, 1956.
- [*Réaumur\_1739*] R. Réaumur, « Mémoire sur l'art de faire une nouvelle espèce de porcelaine par des moyens extrêmement simples et faciles ou de transformer le verre en porcelaine », Mémoire de l'Académie Royale des Sciences, Paris, p. 370-388, 1739.
- [*Saint-Gobain Glass\_2007*] Saint-Gobain Glass, « Memento 2007 », 592 pages, 2007.
- [*Saito\_2000*] K. Saito, J. Ikushima, « Absorption edge in silica glass », Phys. Rev. B, 62 (13), p. 8584-8587, 2000.
- [*Sandoz\_2010*] F. Sandoz, C. Pedrido, P. Hamel, P. Ribaux, A. Giraud, Silitec Fibers SA, « Method for fabricating and processing a preform, preform and optical fiber », Patent EP 2261181 A1, 20 pages, 2010.
- [*Savelii\_2012*] I. Savelii, « Fibres optiques à cœur suspendu en verre d'oxyde de tellure et génération d'effets non linéaires dans l'infrarouge au-delà de 2 microns », Manuscrit de thèse, Université de Bourgogne, 203 pages, 2012.
- [*Scholze\_1980*] H. Scholze, « Le verre. Nature, structure et propriétés », 2<sup>ème</sup> Ed., Institut du verre, Paris, 364 pages, 1980.
- [*Scott\_2009*] B. L. Scott, K. Wang, G. Pickell, « Fabrication of n-type silicon optical fibers », IEEE Photonics Technology Letters, 21 (24), p. 1798-1800, 2009.
- [*Smekal\_1951*] A. G. Smekal, « On the structure of glass », J. Soc. Glass Techol., 35, p. 392-395, 1951.
- [*Stanworth\_1948,a*] J. E. Stanworth, « The viscosity and nature of glass », J. Soc. Glass Techol., 32, p. 20-31, 1948.

- [*Stanworth\_1948,b*] J. E. Stanworth, « The ionic structure of glass », J. Soc. Glass Techol., 32, p. 366-372, 1948.
- [*Stookey\_1949*] S. D. Stookey, « Photosensitive glass », Ind. Eng. Chem., 41 (4), p. 856-861, 1949.
- [*Stookey\_1956*] S. D. Stookey, Corning Glass Works, « Method of making ceramic and product thereof », Patent US 2920971 A, 9 pages, 1956.
- [*Stookey\_1957*] S. D. Stookey, Technol. Press of Massachusetts Inst. Techol. and John Wiley Sons, Inc., New York, p. 189-195, 1957.
- [*Stookey\_1958*] S. D. Stookey, Corning Glass Works, « Low expansion glass-ceramic and method of making », Patent US 3157522 A, 4 pages, 1958.
- [*Stookey\_1959*] S. D. Stookey, « Catalyzed Crustallization of glass in theory and practices », Ind. Eng. Chem., 51 (7), p. 805-808, 1959.
- [*Strutt\_1899*] J. Strutt, « On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky », Phil. Mag., 47, p. 375-394, 1899.
- [*Sullivan\_1915*] E. C. Sullivan, W. C. Taylor, Corning New York, « Heating vessel », Patent US 1304623, 6 pages, 1915.
- [*Sun\_1947*] K. H. Sun, « Fundamental condition of glass formation », J. Amer. Cer. Soc., 30, p. 277-281, 1947.
- [*Turnbull\_1949*] D. Turnbull, « Rare of nucleation in condensed systems », J. Chem. Phys., 17, p. 71-73, 1949.
- [*Turnbull\_1960*] D. Turnbull, M. H. Cohen, « Crystallisation kinetics and glass formation », Modern aspects of the vitreous State, Ed. S. D. Mackenzie, Washington, Vol. 1, p. 38-62, 1960.
- [*Uhlmann\_1976*] D. R. Uhlmann, A. G. Kolbeck, « Phase sepration and revolution in concept of glass structure », Phys. Chem. Glasses, 17 (5), p. 146-158, 1976.
- [*Volmer\_1926*] M. Volmer, A. Weber, « Keimbildung in übersättigten Gebilden », Z. Phys. Chem., 119, p. 277-301, 1962.
- [*Volmer\_1931*] M. Volmer, M. Marder, « Zur theorie der linearen kristallisationsgechwindigkeit », Z. Phys. Chem., 154, p. 97-112, 1931.
- [*Wagner\_1961*] C. Wagner, « Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (Ostwald – reifung) », Z. Elektrochem., 65, p. 581-591, 1961.
- [*Warren\_1941*] B. E. Warren, « Summary of work on atomic arrangement in glass », J. Amer. Ceram. Soc., 24, p. 256-261, 1941.
- [*Weber\_2002*] M. J. Weber, « Handbook of optical materials », CRC Press, 536 pages, 2002.
- [*Winborne\_1976*] D. A. Winborne, P.C. Nordine, D. E. Rosner, N. F. Marley, « Aerodynamic levitation technique for containerless high temperature studies on isolated liquid and solid samples », Metall. Trans., B 7, p. 711-713, 1976.

*[Zachariasen\_1932]* W. H. Zachariasen, « The atomic arrangement in glass », J. Amer. Chem. Soc., 54 (10), p. 3841-3851, 1932.

*[Zarzycki\_1970]* J. Zarzycki, « Phase – separated systems », Discuss. Faraday Soc., 50, p. 122-134, 1970.

*[Zarzycki\_1982]* J. Zarzycki, « Les verres et l'état vitreux », Edition Masson, Paris, 391 pages, 1982.



# Chapitre II

## Fibres optiques

### à maintien de polarisation

### fonctionnalisées

### par une matrice vitreuse

---

---

#### Sommaire

---

---

<b>1. Fibres optiques à maintien de polarisation à zones de contraintes fonctionnalisées.....</b>	<b>58</b>
1.1. Contexte, fonctionnalisation des fibres optiques à maintien de polarisation .....	58
1.2. Conception d'une fibre optique à maintien de polarisation à zone de contraintes fonctionnalisables .....	61
<b>2. Présentation de la matrice vitreuse <math>\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3</math>.....</b>	<b>64</b>
2.1. Fabrication et caractérisation du verre SAL .....	65
2.2. Propriétés thermomécaniques du verre SAL en comparaison avec des matériaux commerciaux .....	67
<b>3. Réalisation d'une fibre optique à maintien de polarisation à base de verre SAL.....</b>	<b>69</b>
3.1. Réalisation de la préforme.....	69
3.2. Fabrication de la fibre optique .....	72
3.3. Caractérisations de propriétés optiques des fibres Panda – SAL et Panda – Air.....	73
3.4. Réalisation d'un interféromètre de Sagnac et mesure de la biréfringence.....	77



<b>4. Réalisation d'une fibre optique à maintien de polarisation à base de verre SAL – Cuivre .....</b>	<b>82</b>
4.1. Synthèses et caractérisations des verres SAL – Cuivre .....	82
4.2. Fabrication et caractérisations d'une fibre optique à maintien de polarisation à base du verre SAL – Cuivre .....	85
<b>5. Démonstration d'un capteur fondé sur une fibre à maintien de polarisation à base de verre SAL.....</b>	<b>87</b>
5.1. Etude de la sensibilité du capteur à la température.....	88
5.2. Etude de la sensibilité du capteur à diverses déformations .....	89
<b>6. Discussion sur les performances des fibres optiques à maintien de polarisation à base de verre SAL.....</b>	<b>96</b>
6.1. Présentation de la méthode de modélisation de la biréfringence induite par les zones de contraintes .....	96
6.2. Etude de l'influence de la taille des zones de contraintes sur la biréfringence .....	99
6.3. Etude de l'influence de la position des zones de contraintes sur la biréfringence .....	100
<b>Conclusion.....</b>	<b>102</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>104</b>

Dans ce chapitre nous étudions une solution pour fonctionnaliser les fibres optiques qui consiste à insérer une matrice vitreuse spécifique dans la gaine de la fibre optique. L'intérêt de cette approche est de pouvoir employer une matrice vitreuse qui a des propriétés spécifiques mais un coefficient d'absorption trop important pour l'utiliser dans le cœur de la fibre (pour propager de la lumière). Dans cette perspective, nous avons choisi d'exploiter les propriétés des fibres optiques à maintien de polarisation composées de zones de contraintes. Dans ces fibres, les zones de contraintes sont composées d'un matériau différent de celui de la gaine (en silice) ce qui engendre des contraintes mécaniques sur le cœur (à l'issue de la fabrication de la fibre optique) et ainsi modifie l'indice de réfraction du cœur selon l'axe des zones de contraintes. L'évolution des propriétés des zones de contraintes sous l'effet de différentes perturbations (température, contraintes mécaniques par exemples) font des fibres optiques à maintien de polarisation d'excellents capteurs. Nous étudierons dans ce chapitre la conception d'une fibre optique à maintien de polarisation qui permet l'emploi d'une matrice vitreuse ayant un indice de réfraction supérieur à celui de la gaine optique (silice) et un coefficient d'absorption important. Ces caractéristiques sont en opposition avec celles généralement requises pour une fibre optique à maintien de polarisation. Afin de réaliser une démonstration de principe nous avons choisi d'employer la matrice vitreuse du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  (SAL). Après une étude des propriétés de cette matrice, nous présenterons le procédé de fabrication mis en place à partir des méthodes Stack-and-Draw et MPIT, ainsi que les propriétés optiques des fibres optiques réalisées. Afin de valider notre approche, nous avons ensuite ajouté du cuivre dans le verre SAL pour augmenter le coefficient d'absorption, le coefficient de dilatation et l'indice de réfraction, la fibre optique réalisée a ensuite été caractérisée et comparée avec la fibre précédente (sans cuivre). Enfin, nous avons étudié les performances de la fibre optique réalisée (sans cuivre) comme capteur dans une configuration semblable à un interféromètre de Sagnac. Les performances de ce capteur ont été mesurées et comparées avec celles obtenues par un capteur à fibre optique à maintien de polarisation commerciale. Des simulations numériques ont été réalisées pour nous permettre de discuter des voies d'améliorations des performances des fibres optiques fabriquées.

# 1. Fibres optiques à maintien de polarisation à zones de contraintes fonctionnalisées

## 1.1. Contexte, fonctionnalisation des fibres optiques à maintien de polarisation

Une fibre optique à maintien de polarisation (Polarisation Maintaining, PM) possède deux axes orthogonaux principaux ayant des vitesses de propagation différentes (*Figure II.1*). Ces axes sont communément appelés *lent* et *rapide* respectivement selon la vitesse de propagation des ondes. Elle permet ainsi de propager une onde polarisée sans modification de l'état de polarisation. Les fibres PM sont caractérisées par la valeur de la biréfringence de la fibre, qui peut s'exprimer par la différence des indices effectifs de chaque axe selon la relation ci-dessous :

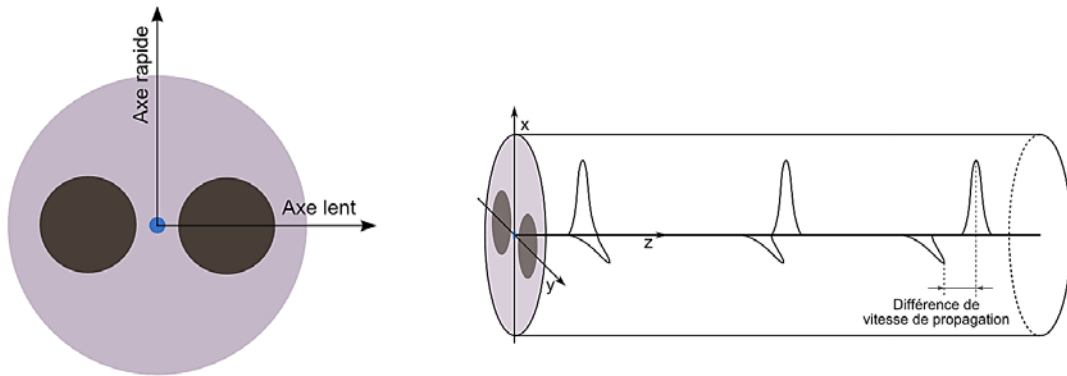
$$B = n_{eff}^y - n_{eff}^x \quad (II.1)$$

où  $B$  est la biréfringence de la fibre,  $n_{eff}^x$  et  $n_{eff}^y$  sont les indices de réfraction effectifs des axes orthogonaux (communément axes *lent* et *rapide*, respectivement).

La biréfringence se définit aussi par la longueur de battement ( $L_B$ ), qui représente la longueur de propagation nécessaire pour qu'une onde retrouve son état de polarisation initial, autrement dit, que la différence de phase entre les deux indices effectifs corresponde à  $2\pi$ , soit la relation suivante :

$$L_B = \lambda/B \quad (II.2)$$

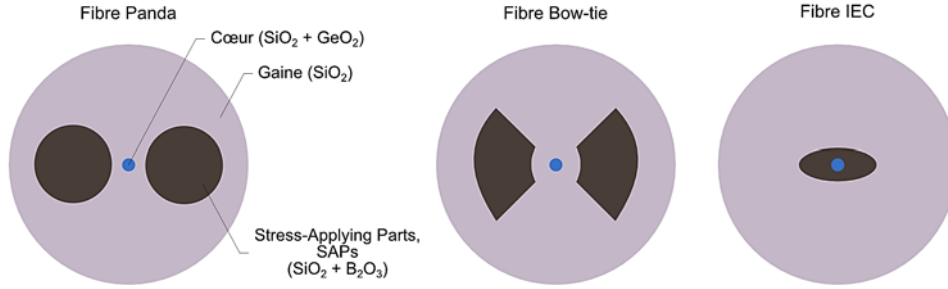
où  $\lambda$  est la longueur d'onde (nm).



*Figure II.1 : Schéma de propagation des ondes au sein d'une fibre optique à maintien de polarisation (topologie « Panda »).*

La biréfringence peut être introduite dans une fibre optique dès que sa symétrie circulaire n'est plus respectée. Cela peut être le résultat d'un effet extrinsèque réalisé lors de la fabrication de la

fibre, ou d'un effet intrinsèque venant du design de la fibre (cœur elliptique ou de zones de contraintes (fibres Panda et Bow-tie) appliquées sur le cœur pour introduire une différence d'indice effectif). Il existe trois principaux types de structures de fibres PM : fibre Panda, fibre Bow-tie et fibre à gaine interne elliptique (Internal Elliptical Cladding, IEC). Ces structures sont illustrées sur la **Figure II.2**. Généralement, les fibres PM sont composées d'une gaine en silice pure, d'un cœur en silice dopée au germanium et des zones de contraintes (Stress Applying Parts, SAPs) en silice dopée bore.



**Figure II.2** : Illustration des trois principaux designs de fibres optiques à maintien de polarisation.

Les fibres PM peuvent être utilisées dans de nombreux domaines comme ceux des télécommunications optiques, des lasers à fibres optiques, et des capteurs.

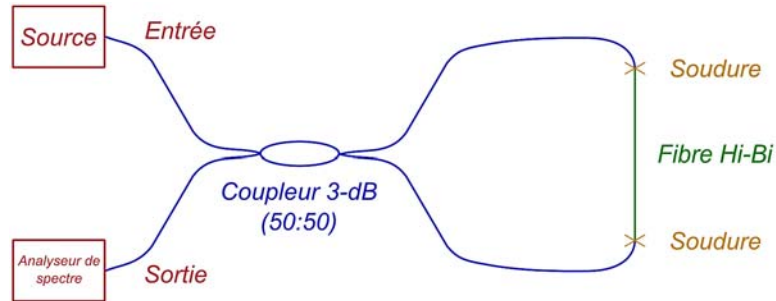
Les capteurs à fibres optiques PM sont fondés sur une mesure d'une variation de la biréfringence de la fibre induite par une variation de la température [Starodumov\_1997], de déformations / d'étirements de la fibre [Campbell\_1999], de courbures [Liu\_2005], d'indice de réfraction d'un liquide [Tang\_2014].

### Conception du Fiber Loop Mirrors pour la caractérisation des fibres PM

Bien qu'il existe une multitude de capteurs à fibres optiques fondés sur différents principes et architectures, les capteurs à fibres optiques PM présentent de nombreux intérêts. En effet, il est possible de mesurer la variation de la biréfringence en insertion la fibre PM dans un interféromètre de Sagnac [De La Rosa\_1997], ou dans un système analogue basé sur une boucle (Fiber Loop Mirrors, FLM) [Liu\_2005], ce qui permet de réduire fortement la sensibilité du capteur aux perturbations extérieures parasites. Dans ces configurations, la mesure de biréfringence est obtenue par les interférences de deux ondes contra-propagatives guidées à travers la même fibre et donc exposées aux mêmes perturbations parasites.

La configuration FLM, illustrée sur la **Figure II.3**, est composée d'un simple coupleur (50/50) à fibre optique standard, dont les deux sorties sont soudées à une fibre à haute biréfringence (Hi-Bi, High Birefringence). Cette configuration présente ainsi les avantages d'être très simple, robuste, peu onéreuse, d'employer deux composants disponibles dans le commerce. De plus, elle n'impose pas d'importantes contraintes de réalisation, de packaging, même la soudure de la fibre PM

aux deux ports de sortie du coupleur (fibre standard) ne nécessite pas un contrôle de la position des axes de la fibre PM.



*Figure II.3 : Schéma de FLM couplé avec une fibre Hi-Bi.*

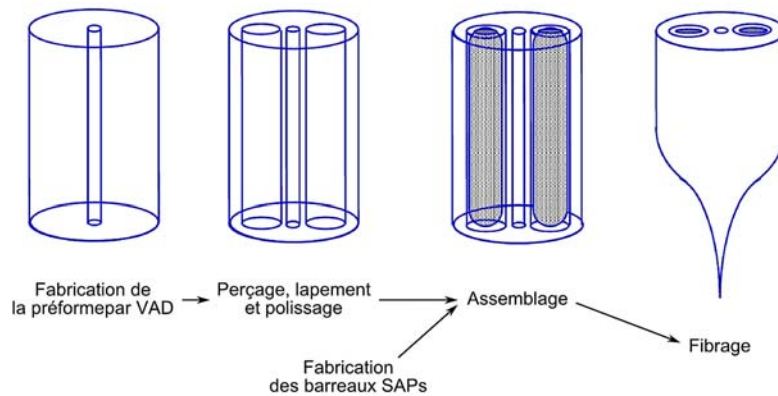
Pour ces raisons, les FLM à base de fibres PM ont largement été étudiées pour mesurer différentes grandeurs. Cette configuration étant très simple et flexible, il est possible d'associer plusieurs fibres PM (avec différentes valeurs de biréfringences) [Lim\_2010], [Sun\_2007], pour moduler, contrôler le spectre d'interférences ou pour dissocier l'effet de deux grandeurs (par exemple, température et contraintes [Frazao\_2006]) comme cela est également réalisable en associant un réseau de Bragg [Zhou\_2008] ou réseau long période [Zhao\_2009] au FLM. Les FLM peuvent aussi être associés (en parallèle) pour réaliser une mesure simultanée de contraintes et de la température [Frazao\_2007,b].

Il est important de souligner que la sensibilité du capteur dépend de la longueur de la fibre PM et de la sensibilité de la biréfringence à la grandeur mesurée (température, contraintes, etc.). Il est donc possible de réaliser des capteurs avec une longueur de fibre PM importante (comparée à la longueur des autres capteurs à fibres optiques, quelques millimètres pour les réseaux de Bragg).

Par exemple, il est généralement possible d'atteindre une sensibilité à la température de l'ordre de 1 nm/°C. En comparaison avec les capteurs à fibre à base de FBG ou LPG, cette sensibilité est d'environ deux et un ordre de grandeur supérieur (0.01 nm/°C pour FBG et 0.1 nm/°C pour LPG), [Zhang\_2011]. Ainsi, les capteurs à fibres optique PM présentent de nombreux avantages et permettent d'exploiter pleinement les propriétés des fibres optiques PM.

### **Fabrication industrielle des préformes PM – Panda**

Les fibres optiques PM – Panda standard sont réalisées en insérant deux barreaux de silice dopée bore dans une préforme de fibre optique initialement percées de deux trous à côté du cœur de silice dopée germanium (**Figure II.4**), [Fujikura\_2014]. Lors du fibrage de la préforme, ces barreaux de silice dopée bore vont créer des zones de contraintes (SAPs) qui engendrons des contraintes sur le cœur de la fibre.



**Figure II.4 :** Etapes principales de fabrication industrielle des préformes pour les fibres PM – Panda, [Fujikura\_2014].

Cette méthode a ses avantages, par exemple la position fixe et précise des barreaux SAPs. Mais elle présente aussi des inconvénients, comme le coût de la préforme initiale fabriquée par VAD et la limitation sur l'utilisation des barreaux SAPs massifs. En utilisant le procédé MPIT, nous pouvons remplacer les barreaux de SAP massifs par des tubes remplis de poudre d'un matériau choisis à dessin et fixer l'ensemble des éléments (futur cœur et SAPs) avec de la poudre de silice pure dans un tube de silice plus grand. Ce procédé permet d'utiliser de nouveaux matériaux en poudre et de baisser le coût de fabrication des préformes.

Dans ce contexte, il nous semble intéressant de développer une fibre optique PM à zones de contraintes (SAPs) composées d'une matrice vitreuse dont les propriétés permettent d'augmenter les caractéristiques de la fibre PM ou la sensibilité à une grandeur particulière dans le cas d'un capteur à fibre PM.

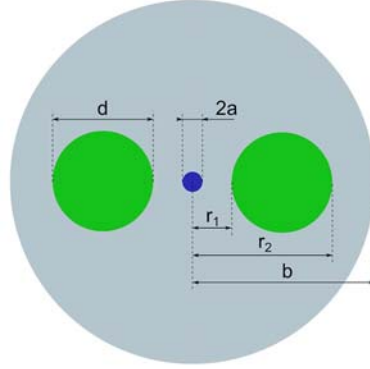
## 1.2. Conception d'une fibre optique à maintien de polarisation à zone de contraintes fonctionnalisables

Nous nous intéressons à la fabrication d'une fibre optique PM de type Panda à l'aide du procédé MPIT ([Auguste\_2014]) basé sur le remplissage de tubes cylindriques (jusqu'à présent, bien que d'autres configurations soient possible) par des poudres.

### Nomenclature et profil d'indice de réfraction pour une fibre PM – Panda

Une fibre Panda classique contient un cœur et deux zones de contraintes (SAPs), comme le montre la **Figure II.5**. Par exemple, la fibre PM – Panda commerciale (PM 1550 – XP, Thorlabs) est composée d'un diamètre externe de  $\sim 125 \mu\text{m}$  ( $2b$ ), d'un cœur de  $\sim 8 \mu\text{m}$  ( $2a$ ) de diamètre et deux SAPs de  $\sim 36 \mu\text{m}$  ( $d$ ) de diamètre disposés à  $\sim 4.5 \mu\text{m}$  du cœur ( $r_1-a$ ). Un SAP représente  $\sim 58 \%$  du rayon de la fibre ( $d/b$ ), soit une section efficace  $\sim 17 \%$  :

$$S_{efficace} = \frac{2 \cdot S_{SAP}}{S_{fibre}} \cdot 100\% = \frac{2 \cdot \pi \cdot (d/2)^2}{\pi \cdot b^2} \cdot 100\% \quad (II.3)$$

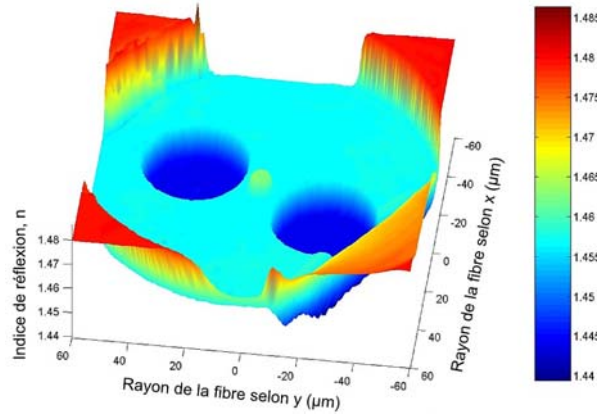


**Figure II.5 :** Schéma d'une fibre PM – Panda avec la nomenclature.

Les barreaux utilisés pour les zones de SAP sont en silice dopée bore. L'ajout de bore induit une diminution de l'indice de réfraction suivant la loi de mélange, [Jen\_1986] :

$$\frac{\Delta n, \%}{B_2O_3, \% \text{ mas.}} = -0.033 \quad (II.4)$$

Cette diminution est effectivement observable sur la cartographie de l'indice de réfraction de la fibre PM – Panda commerciale représentée sur la figure **Figure II.6**. Les différences d'indices (mesurée à 667.94 nm par l'appareil EXFO NR-9200) entre le cœur et la gaine est  $+0.55 \cdot 10^{-2}$ , et de  $-1.2 \cdot 10^{-2}$  entre la gaine et les SAPs (la différence d'indices SAP – gaine est supérieure (en valeur absolue) à celle cœur – gaine). Grâce à l'indice de réfraction bas des SAPs, la lumière dans le cœur ne peut pas se coupler dans les SAPs, malgré leurs proximités.



**Figure II.6 :** Image 2D du profil d'indice de la fibre PM – Panda commerciale.

On comprend qu'une différence d'indice relativement importante entre les SAPs et le cœur de la fibre est nécessaire pour empêcher le couplage des modes entre ces deux éléments. Dans le cadre de ce travail, nous visons à réaliser une fibre optique PM avec des SAPs composés d'une nouvelle

matrice vitreuse pour fonctionnaliser la fibre optique PM. Dans cette perspective, nous ne pouvons pas restreindre la conception de la fibre optique PM à des matrices vitreuses dont l'indice de réfraction est inférieur à celui de la silice. Afin d'élargir au maximum le choix des matrices vitreuses, nous devons également considérer que celle-ci peut présenter un coefficient d'absorption important (contrairement à celui de la silice dopée bore).

Ces deux critères imposent des contraintes géométriques dans la conception de la fibre pour limiter le couplage des modes entre le cœur et les SAPs. Il faut que la lumière dans le cœur n'interagisse pas ou très peu avec les SAPs.

### **Etude de couplage des modes entre le cœur et les SAPs dans une fibre PM – Panda**

La possibilité d'avoir un couplage de modes entre le cœur et les SAPs a été étudiée en calculant la fraction de puissance transmise dans le cœur et dans les SAPs en fonction de la distance les séparant ( $r_I - a$ ). Pour réaliser ce calcul, la différence d'indice entre la silice de la gaine et le SAP a été considérée comme large, égale à  $14 \cdot 10^{-2}$ . Les simulations numériques ont été effectuées à l'aide de la méthode des éléments finis sous COMSOL 3.3. Le verre dans les SAPs est également considéré comme un matériau extrêmement absorbant avec une partie imaginaire de  $10^{-2}$  ( $n_i$ ), soit la relation suivante de l'indice de réfraction dans les SAPs :

$$n_{SAP} = n_{SiO_2} + 14 \cdot 10^{-2} - i \cdot n_i \quad (II.5)$$

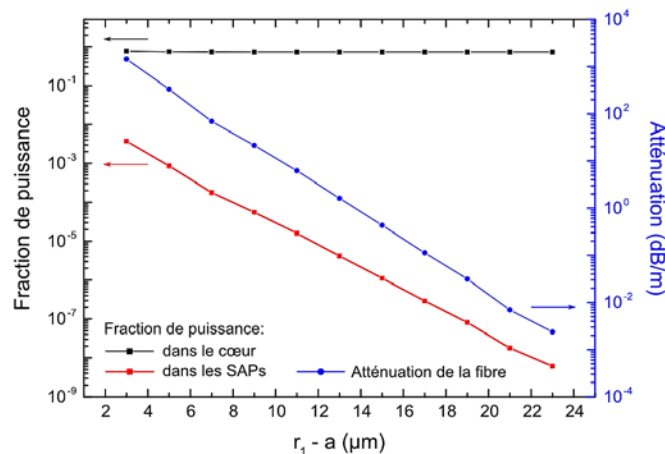
Les pertes optiques de propagation de la lumière dans ce type de matériau sont de  $\sim 3.5 \cdot 10^5$  dB/m à la longueur d'onde de  $1.55 \mu\text{m}$ . Selon la relation suivante :

$$\alpha \text{ (dB/m)} = \frac{10}{\ln(10)} \cdot \frac{4 \cdot \pi \cdot n_i}{\lambda} \quad (II.6)$$

Les résultats de simulations sont présentés sur la **Figure II.7**. La fraction de puissance optique dans les SAPs réduit exponentiellement avec l'augmentation de la distance entre le cœur et les SAPs. Cependant, cette courbe ne permet pas de déterminer facilement la distance cœur – SAPs optimale. La valeur de l'atténuation linéique d'une fibre est une caractéristique plus usuelle. Etant donné les pertes optiques excessivement élevées du matériau constituant les SAPs, les pertes optiques de propagation dans la fibre vont dépendre fortement du positionnement des SAPs par rapport au cœur. Plus les SAPs seront proches du cœur, plus ils absorberont la lumière se propageant dans le cœur. Par exemple, la simulation montre qu'il faut une distance ( $r_I - a$ ) d'au moins  $14 \mu\text{m}$  pour que les pertes optiques de la fibre soient inférieures à 1 dB/m.

Une distance cœur – SAP autour de  $20 \mu\text{m}$  nous semble un bon compromis car elle permet d'obtenir une atténuation linéique inférieure à 0.01 dB/m avec des SAPs composés d'un indice de réfraction supérieur à celui de la silice et dont le coefficient d'absorption peut atteindre  $10^5$  dB/m, c'est-à-dire qu'il est possible d'insérer des matériaux absorbant dans les SAPs si leurs propriétés permettent d'ajouter une nouvelle fonctionnalité à la fibre optique PM.





**Figure II.7 :** Dépendance de la fraction de puissance transmise dans le cœur de la fibre et dans les SAPs et l'atténuation théorique de la fibre Panda – SAL en fonction de la distance entre le cœur et le SAP.

## 2. Présentation de la matrice vitreuse $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$

En 2007 le laboratoire de recherche IPHT (Leibniz – Institut für Photonische Technologien) de Jena, Allemagne a commencé les recherches autour du matériau vitreux  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  (SAL) [Schuster\_2007]. Ils ont développé des fibres PCF (Photonic Crystal Fiber) avec des cœurs en verre SAL synthétisé par MQ (Melt – Quenching). Par rapport aux fibres PCF à cœur creux ou plein (silice), les fibres PCF à cœur SAL ont montré des propriétés intéressantes pour la génération d'effets non-linéaires [Tombelaine\_2009], [Kobelke\_2009]. La méthode de préparation de la préforme était celle du Stack-and-Draw avec l'insertion d'un Rod de verre SAL au centre du stack. La technique de réalisation des préformes utilisée à l'IPHT demandait plus de temps par rapport à la technique MPIT développée à Xlim. C'est pour cela qu'en 2010 le projet NEODIN a été établi en collaboration avec Xlim. Un des buts de ce projet a été le développement de fibres à structure simple (le cœur en verre SAL et la gaine en silice) et les fibres microstructurées (PCF au cœur du verre SAL) en utilisant le procédé MPIT [Leparmentier\_2010], [Auguste\_2010], [Auguste\_2014].

La composition du verre peut être modulée entre 55-83  $\text{SiO}_2$ -11-23  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -6-20  $\text{La}_2\text{O}_3$  (% mol.) selon des propriétés recherchées [Litzkendorf\_2012]. Le verre possède des températures caractéristiques assez compatibles avec le fibrage d'une préforme de silice pure. Dans ce contexte, nous avons mis à profit cette expertise et ainsi choisi de débiter nos recherches sur le développement des fibres optiques PM fonctionnalisées par une matrice vitreuse de SAL. Les principales propriétés de cette matrice sont présentées dans cette partie.

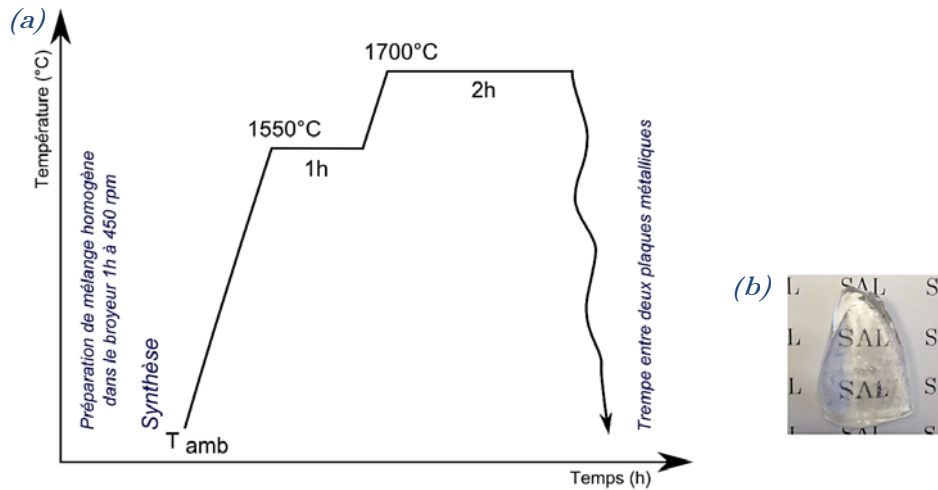
## 2.1. Fabrication et caractérisation du verre SAL

La composition du verre SAL choisi pour cette étude est  $70\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$  (% mol.). Il est synthétisé en utilisant les précurseurs suivants :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Les précurseurs ont été broyés dans un broyeur planétaire (Retsch PM 100) pendant 1 heure à 450 tr/min pour en homogénéiser la granulométrie puis séchés dans un four à moufle électrique (Nabertherm P 330) à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 24 heures afin d'enlever l'humidité adsorbée ou les impuretés possibles. Les caractéristiques des précurseurs sont présentées dans le [Tableau II.1](#).

**Tableau II.1 :** Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la matrice SAL.

Caractéristique	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$
Marque	Silitec Fibers SA	Acros hydronics	Acros hydronics
Pureté (%)	99.995	Extra pure	99.999

La [Figure II.8 \(a\)](#) présente le protocole choisi pour la synthèse du verre. Le mélange homogène de 30 g a été synthétisé dans un creuset de Pt + 2 % Rh dans un four tubulaire résistif (Carbolite  $1800^\circ\text{C}$ ). La courbe de synthèse possède deux paliers, le premier à  $1550^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, et le deuxième à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 2 heures pour bien homogénéiser le verre. Le verre fondu est ensuite coulé entre deux plaques métalliques. Le verre obtenu est transparent et ne contient pas des bulles ([Figure II.8 \(b\)](#)).



**Figure II.8 :** (a) Schéma de protocole de synthèse du verre SAL par MQ.

(b) Image du verre SAL obtenu.

Le verre synthétisé est amorphe et homogène (vérifier par la DRX (Bruker D 5000) et le MEB (Cambridge Stereoscan 260)). Ses caractéristiques thermiques et mécaniques ont été vérifiées à l'aide de mesures d'ATD/TG (Netzsch STA 449 F3 Jupiter), de dilatomètre thermique (Netzsch DIL

402 °C) et d'échographie ultrasonore. Elles sont présentées avec celles de la silice [Weber\_2002], [Scholze\_1980] dans le **Tableau II.2**.

**Tableau II.2 : Propriétés du verre SAL en comparaison avec la silice.**

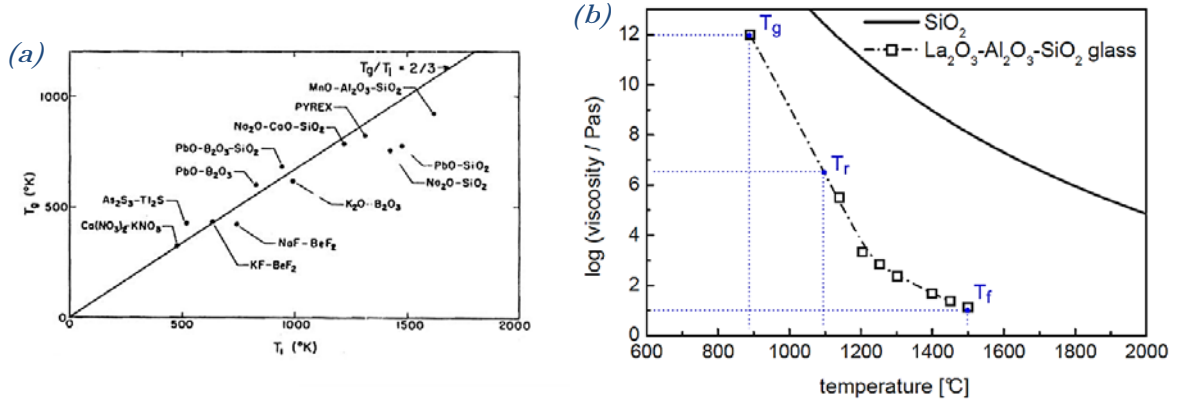
Paramètre	SiO <sub>2</sub>	SAL
Température de transition vitreuse $T_g$ , °C	1080 – 1215	877
Température de ramollissement $T_r$ , °C	1590 – 1727	~ 1080 (calculée)
Température de fusion $T_f$ , °C	1996	~ 1486 (calculée)
Coefficient de dilatation linéaire $\alpha_L$ , K <sup>-1</sup>	0.55 – 0.60 · 10 <sup>-6</sup>	5.32 · 10 <sup>-6</sup>
Coefficient de Poisson $\nu$	0.17	0.28
Module de Young $E$ , GPa	70 – 72	110.7

Il existe une relation entre la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion ou du liquidus ( $T_f$  ou  $T_l$ ) pour les différents matériaux proposée par Tammann [Tammann\_1933] :

$$T_g/T_f \approx 2/3 = 0.6(6) \quad (II.7)$$

Sakka a pu montrer que cette relation était également valable en première approximation pour les verres à plusieurs composantes (**Figure II.9 (a)**) [Sakka\_1971]. C'est-à-dire qu'il existe certaines relation entre les températures caractéristiques du verre SAL et il est possible d'en estimer les températures de ramollissement ( $T_r$ ) et de fusion à partir de la température de transition vitreuse. Pour déterminer cette relation pour notre verre SAL, la courbe expérimentale de viscosité du verre SAL en fonction de la température sera utilisée (**Figure II.9 (b)**) [Kobelke\_2009]. Ce verre a la même composition (70SiO<sub>2</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et présente  $T_g \sim 885^\circ\text{C}$ ,  $T_r \sim 1090^\circ\text{C}$  et  $T_f \sim 1500^\circ\text{C}$  (le rapport  $T_g/T_f = 0.6$ ). En sachant que la  $T_g$  du verre SAL fabriqué à Xlim est  $877^\circ\text{C}$ , on peut déterminer  $T_r \sim 1080^\circ\text{C}$  et  $T_f \sim 1486^\circ\text{C}$ . La légère variation des températures caractéristiques constatée entre le verre de Kobelke (IPHT) et le verre de notre étude peut être liée aux différences de précurseurs utilisés et à la différence des protocoles de synthèse. Cependant, on note que ces variations restent négligeables.

Lorsque l'on fabrique des fibres optiques composées de différents matériaux, on essaie de minimiser les contraintes entre la gaine de silice et le matériau du cœur pour réduire les contraintes mécaniques dans la structure de la fibre qui pourraient nuire aux performances. Cependant dans le cadre des études présentées ici, nous souhaitons utiliser les contraintes mécaniques créées par le matériau pour fabriquer un capteur à fibre optique.



**Figure II.9 :** (a) Relation entre  $T_g$  et  $T_i$  pour différents verres, [Sakka\_1971].  
 (b) Variation de la viscosité du verre SAL et de la silice, [Kobelke\_2009].

## 2.2. Propriétés thermomécaniques du verre SAL en comparaison avec des matériaux commerciaux

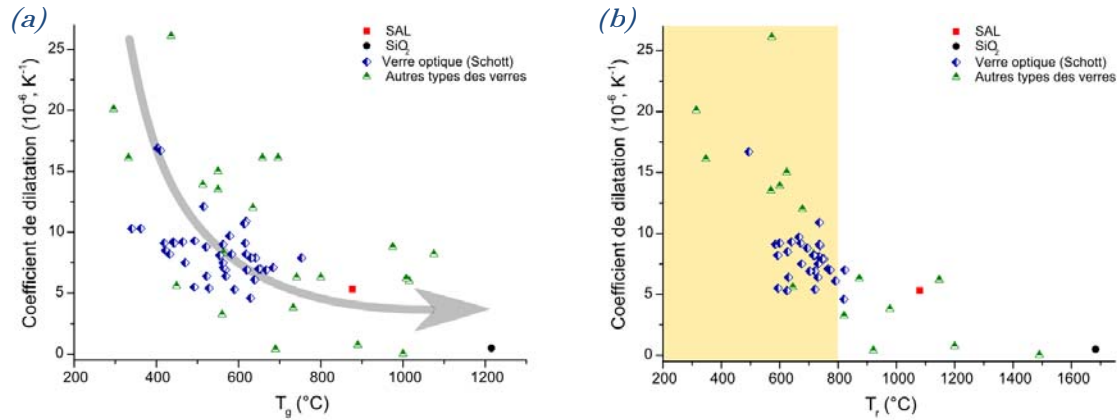
Pour comprendre l'intérêt du verre SAL (par rapport à d'autres matériaux commerciaux) pour réaliser des SAPs dans des fibres optiques PM, on peut considérer les trois critères suivants :

- Un coefficient de dilatation ( $\alpha_L$ ) élevé afin de générer une contrainte mécanique importante dans la fibre ;
- Des températures de transition vitreuse et de ramollissement relativement proches de celle de la silice ( $T_g \sim 1200^\circ\text{C}$ ) afin de limiter la diffusion de matière de la gaine vers le cœur lors du fibrage ;
- Une composition relativement riche en silice afin de limiter la diffusion de silicium de la gaine vers le cœur de la fibre lors du fibrage ;
- Un écart  $T_r - T_g$  supérieur à  $100^\circ\text{C}$  pour avoir un domaine de mise en œuvre suffisamment large (voir le paragraphe 1.3.2. du Chapitre I).

Nous avons regroupé dans la **Figure II.10** les propriétés thermomécaniques ( $T_g$ ,  $T_r$  et  $\alpha_L$ ) de différents verres disponibles sur le marché. On retrouve les verres optiques crowns et flints de Schott, des verres de silicate, de borosilicate, de germanate, de phosphate, de calcium-aluminate, de tellurite, de chalcogénure et des vitrocéramiques de silice. Leurs compositions et leurs propriétés thermomécaniques sont présentées dans l'Annexe II, [Weber\_2002].

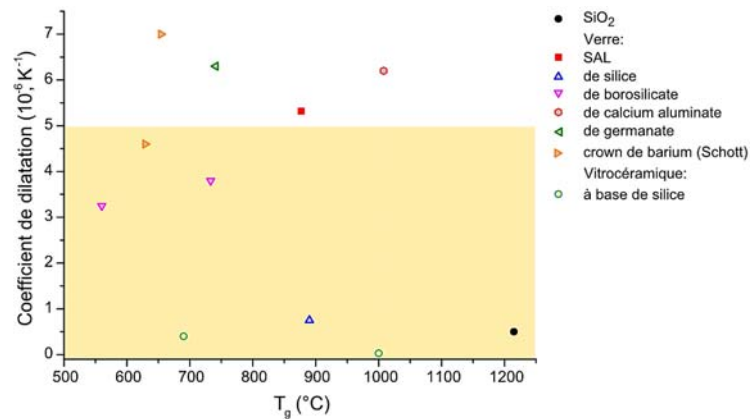
D'après les travaux de S. Leparmentier [Leparmentier\_2010], nous savons que les verres optiques Schott voient leurs propriétés optiques fortement affectées par la diffusion de matière lors du fibrage. Cela s'explique d'une part par une  $T_g$  et une  $T_r$  relativement basse par rapport aux températures de fibrage de la silice, d'autre part par des compositions pauvres en  $\text{SiO}_2$ , ce qui peut favoriser les phénomènes de diffusion du silicium de la gaine vers le cœur et ainsi abaisser l'indice de réfraction du matériau de cœur.

On peut également considérer que les verres ayant une différence entre  $T_g$  et  $T_r$  trop étroite sont difficiles à fibrer dans un assemblage de tubes de silice et ils sont donc écartés.



**Figure II.10 :** Relations entre le coefficient de dilatation et (a) la  $T_g$  et (b) la  $T_r$  pour les différents verres commerciaux.

Enfin, il est nécessaire d'avoir un coefficient de dilatation le plus élevé possible afin de générer le plus de contraintes mécaniques possible dans la fibre, et des températures caractéristiques les plus proches possible de celles de la silice afin d'assurer une bonne conservation des propriétés du matériau de cœur. La **Figure II.11** présente les matériaux restant une fois tous les critères appliqués.



**Figure II.11 :** Relations entre le coefficient de dilatation et la température de transition vitreuse pour certain verre.

Le verre SAL présente un coefficient de dilatation 10 fois supérieur à celui de la silice. Les matériaux présentant un coefficient de dilatation plus faible que celui-ci risquent d'être moins performants que le verre SAL, ils sont donc écartés.

Il ne reste que trois matériaux potentiellement intéressants, leurs propriétés sont présentées dans le **Tableau II.3**, [Weber\_2002].

**Tableau II.3** : Composition et caractéristiques de  $\text{SiO}_2$ , SAL et les verres commerciaux.

Matériau	Composition	$\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_r, ^\circ\text{C}$	$T_r - T_g$
● $\text{SiO}_2$	Silice pure	0.5	1215	1683	468
■ SAL	$70\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$	5.32	877	1080	203
▶ SK 2	Dense barium crown (Schott)	7	654	823	169
◀ Kigre BGA	Germanate $\text{BaO-Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$	6.3	741	873	132
◊ Corning 9754	Calcium aluminate $\text{GeO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$	6.2	1008	1147	139

Lors de précédentes recherches, l'effet de diffusion de silicium de la gaine vers le cœur de la fibre optique a été observé pendant le fibrage (à la température  $\sim 2000^\circ\text{C}$ ). La tendance est que plus le matériau du cœur est différent de la silice de la gaine, plus la diffusion est importante, plus la composition est modifiée et plus l'impact sur les propriétés thermomécaniques est marqué. Après le fibrage, les verres SK 2, Kigre BGA et Corning 9754 risquent de changer drastiquement de composition sous l'effet de la diffusion du silicium de la gaine. Ce qui risque d'impacter ses propriétés thermomécaniques.

A l'inverse, le verre SAL présente une composition riche en silice (70 % mol.) qui devrait être moins altérée lors du fibrage, ainsi qu'un coefficient de dilatation assez élevé (10 fois plus grande que celui de silice) et des températures caractéristiques assez proches de celles de la silice ( $\Delta T_g \sim 340^\circ\text{C}$  et la  $\Delta T_r \sim 500^\circ\text{C}$ ). Toutes ces raisons expliquent pourquoi nous avons choisi le verre SAL pour fabriquer une fibre optique à maintien de polarisation et réaliser une démonstration de principe.

### 3. Réalisation d'une fibre optique à maintien de polarisation à base de verre SAL

Suite à la phase de conception de la fibre optique PM et à la présentation de la matrice vitreuse utilisée pour réaliser une première fibre PM, nous présentons dans cette partie la fabrication de la fibre optique PM de type Panda ainsi que les mesures des propriétés optiques.

#### 3.1. Réalisation de la préforme

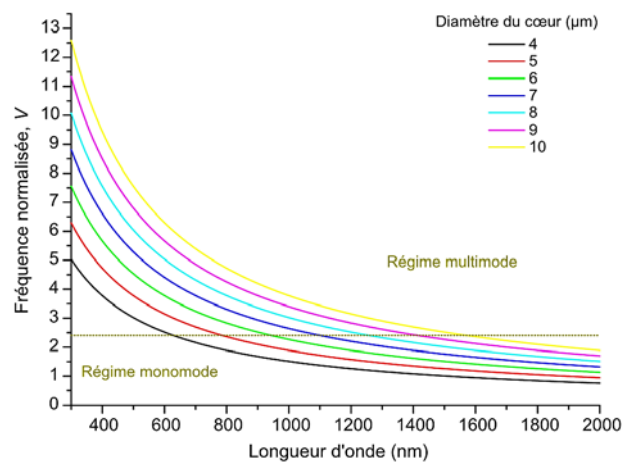
Pour réaliser la fibre optique PM – Panda à base de verre SAL, nous exploitons les propriétés du procédé MPIT associé à la méthode Stack-and-Draw [Knight\_1996]. En effet, pour réaliser la préforme de la fibre, nous utiliserons :

- Une préforme « étirée » d'une fibre optique standard (barreau de silice dopée germanium réalisé par MCVD) pour constituer le cœur de la fibre (compatible avec les fibres optiques standard) ;
- Deux tubes de silice remplis de poudre de verre SAL pour réaliser les SAPs ;
- Des barreaux de silices assemblés autour du barreau dopé germanium et des tubes.

Ces éléments imposent des conditions à prendre en compte pour réaliser le design de l'assemblage de la préforme.

#### Condition imposée pour le design de la préforme Panda – SAL

La première condition imposée est que la fibre élaborée doit être monomode. Un barreau étiré d'une préforme fabriquée par MCVD sera utilisé pour créer le cœur de la fibre finale. Ce barreau possède un cœur de silice dopée germanium avec une différence d'indice cœur – gaine de l'ordre de  $0.5 \cdot 10^{-2}$ , les diamètres de la zone dopée et extérieure du barreau sont 0.8 mm ( $\varnothing_{\text{cœur}}$ ) et 2.3 mm ( $\varnothing_{\text{gaine}}$ ) respectivement. A partir de ces paramètres, nous pouvons déterminer la limite du domaine monomode de la fibre pour différents diamètres du cœur en calculant la fréquence normalisée en fonction de longueur d'onde. Ces résultats illustrés sont présentés sur la **Figure II.12**. Par exemple, la fibre avec un diamètre du cœur de 8  $\mu\text{m}$  possède une longueur d'onde de coupure ( $\lambda_c$ ) à 1257 nm, c'est-à-dire qu'à partir de cette longueur d'onde la fibre est monomode.



**Figure II.12 :** Limitation du domaine monomode pour les différents diamètres du cœur de la fibre (en fixant une différence d'indice cœur – gaine à  $0.5 \cdot 10^{-2}$ ).

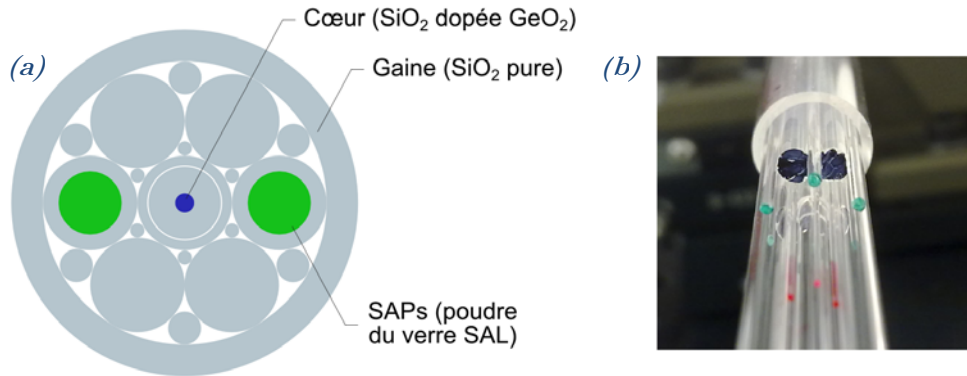
La deuxième contrainte est le diamètre extérieur de la fibre. Pour pouvoir souder la fibre PM – Panda fabriquée avec une fibre monomode standard dont le diamètre du cœur et extérieur sont de 8  $\mu\text{m}$  et 125  $\mu\text{m}$ , respectivement. Pour cette raison, les diamètres souhaités sont  $\varnothing_{\text{cœur}}/\varnothing_{\text{fibre}}$  de 8/120-150  $\mu\text{m}$ .

La troisième contrainte est la taille des SAPs. En faisant la comparaison avec une fibre PM – Panda commerciale selon le rapport  $d/b$  et la section efficace, nous rechercherons à maximiser la taille des SAPs.

La dernière contrainte porte sur le positionnement des SAPs par rapport au cœur de la fibre. Le verre SAL possède un indice de réfraction de 1.6069 (calculé théoriquement) à 589.3 nm, contre 1.4676 pour la silice dopée germanium (cœur de la fibre). A cause de l'indice de réfraction très élevé du SAL, nous avons calculé qu'il faut prévoir une distance d'environ 20  $\mu\text{m}$  ( $r_1-a$  de 15 à 25  $\mu\text{m}$ ) pour limiter d'éventuels couplages de modes entre le cœur et les SAPs.

### Design de la préforme

A ces conditions imposées s'ajoute les limites imposées par le stock de tubes de silice disponible à Xlim et le diamètre maximal de l'assemblage qu'il est possible d'étirer avec les équipements d'Xlim. Dans ces conditions nous avons défini l'assemblage présenté sur la **Figure II.13** composé de deux tubes de diamètres intérieur/extérieur de 2/3 mm remplis avec la poudre du verre SAL (pour former deux SAPs), un tube silice est ajouté autour du barreau du cœur pour augmenter la distance entre le cœur et les zones SAPs ( $r_1-a$ ) afin d'éviter le couplage des modes.



**Figure II.13 :** (a) Design de la préforme PM – Panda en utilisant la combinaison des méthodes Stack-and-Draw et MPIT et (b) image de sa réalisation.

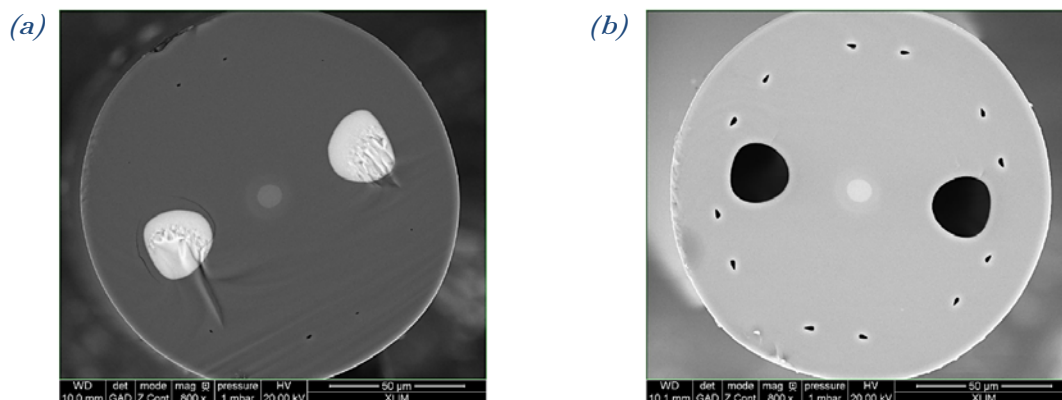
Il est à noter que l'espace libre entre les barreaux se fermera grâce à la dépression appliquée pendant le fibrage. La fibre optique fabriquée à partir de cette préforme aura le rapport  $\varnothing_{\text{cœur}}/\varnothing_{\text{fibre}}$  de 8/146  $\mu\text{m}$  ( $2a/2b$ ) avec un  $\Delta n$  d'ordre de  $0.5 \cdot 10^{-2}$ , les deux zones SAPs de 26.7  $\mu\text{m}$  ( $d$ ) et la distance entre le cœur et le SAP de 22.3  $\mu\text{m}$  ( $r_1-a$ ). Un SAP représentera  $\sim 36 \%$  du rayon de la fibre ( $d/b$ ), soit une section efficace  $\sim 6.6 \%$  ( $S_{\text{efficace}}$ ).



### 3.2. Fabrication de la fibre optique

Le verre SAL ( $70\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$ , % mol.) fabriqué précédemment a été broyé dans un broyeur planétaire (Retsch PM 100) pendant une heure à 450 tr/min. La poudre du verre SAL et l'ensemble de la préforme ont été séchés à  $350^\circ\text{C}$  pendant 3 heures dans un four à moufle électrique (Nabertherm P 330) et dans un four résistifs tubulaire (Carbolite CTF 12/100/900) respectivement, afin d'enlever l'humidité et les groupements  $\text{-OH}$  potentiellement adsorbés par les surfaces et pouvant être gênant pour le fibrage. Seulement deux tubes 2/3 mm (les futures SAPs) de la préforme ont été remplis avec la poudre du verre. Les tubes et les barreaux utilisés sont de type GE 214, composés de silice pure (99.99 %).

La préforme fabriquée (assemblée) a été étirée à la température  $\sim 2075^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de fibrage (d'enroulement)  $\sim 6$  m/min et sous une dépression de  $\sim 15$  kPa. Le remplissage ou non des deux tubes permet de réaliser deux fibres composées de SAPs vides (nommée Panda – Air) ou remplies de SAL (nommée Panda – SAL), respectivement. Des fibres de plusieurs centaines de mètres de longues ont été fabriquées avec succès. Des images MEB – BSE (FEI Quanta 450) des sections transverses des fibres sont présentées sur la *Figure II.14*.



*Figure II.14 : Images MEB – BSE des fibres (a) Panda – SAL et (b) Panda – Air.*

La structure des fibres correspond à celle attendue. Les paramètres géométriques de ces fibres mesurées sur ces images MEB sont présentés dans le *Tableau II.4*. On observe un léger décalage entre la structure calculée théoriquement et les structures obtenues qui s'explique par l'application de la dépression pendant le fibrage et aussi par la différence des propriétés thermomécaniques entre l'air (fibre Panda – Air) et le verre SAL (fibre Panda – SAL).

**Tableau II.4 :** Dimensions caractéristiques des fibres Panda (fabriquées et théorique).

Paramètre	Théorique	Panda – SAL	Panda – Air
$2a$ , $\mu\text{m}$	8	8.47	8.06
$2b$ , $\mu\text{m}$	146	140.03	141.24
$d$ , $\mu\text{m}$	26.7	24.15	21.71
$r_{I-a}$ , $\mu\text{m}$	22.3	22.05	24.25
$d/b$ , %	36	34.5	30.6
$S_{\text{efficace}}$ , %	6.6	5.9	4.7

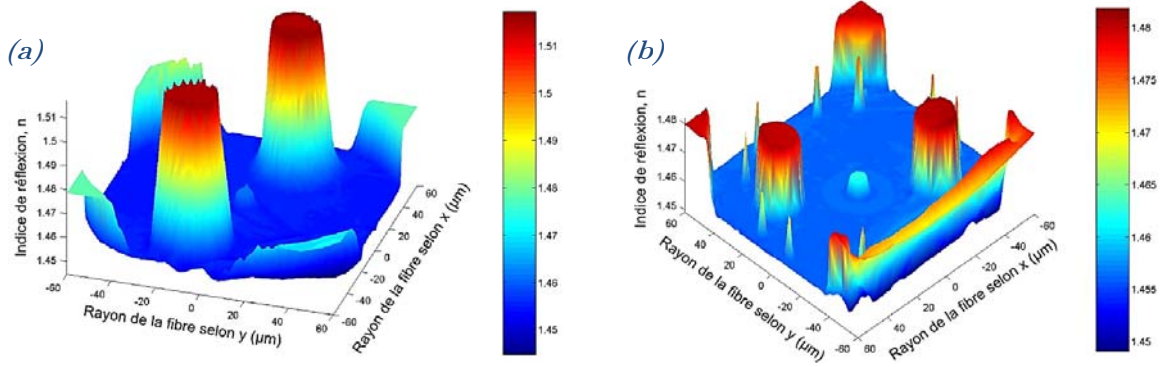
### 3.3. Caractérisations de propriétés optiques des fibres Panda – SAL et Panda – Air

Pour déterminer l'effet du verre SAL dans les deux SAPs sur la propagation de la lumière au sein du cœur de la fibre Panda – SAL, les propriétés de cette fibre sont comparées à celles de la fibre Panda – Air.

#### Profil d'indice de réfraction des fibres

Les profils d'indice transversaux des fibres optiques ont été déterminés à l'aide d'une mesure en champ proche réfracté par un appareil de type EXFO NR-9200 travaillant à 667.94 nm. La mesure se fait sur chaque fibre dénudée, clivée qui est plongée dans un récipient contenant de l'huile dont l'indice de réfraction est calibré.

Les profils d'indice des fibres Panda – SAL (**Figure II.15 (a)**) et Panda – Air (**Figure II.15 (b)**) présentent la même différence d'indice cœur-gaine de l'ordre de  $0.59 \cdot 10^{-2}$ . Pour la fibre Panda – SAL la différence d'indice entre un SAP contenant le verre SAL et la gaine est d'ordre de  $4.75 \cdot 10^{-2}$ . La différence entre les indices de réfraction du verre SAL obtenus expérimentalement et théoriquement ( $14 \cdot 10^{-2}$ ) s'explique par la diffusion de la silice de la gaine vers le SAL. D'avantage de détails sur la diffusion pendant le fibrage d'un assemblage de la préforme de silice avec du verre SAL sont présentés dans l'Annexe I.B. Dans le cas de la fibre Panda – Air, comme les deux SAPs sont vides, ils se remplissent avec de l'huile par capillarité. Ce qui explique que l'indice de réfraction des SAPs est au même niveau que l'indice de réfraction de l'huile.



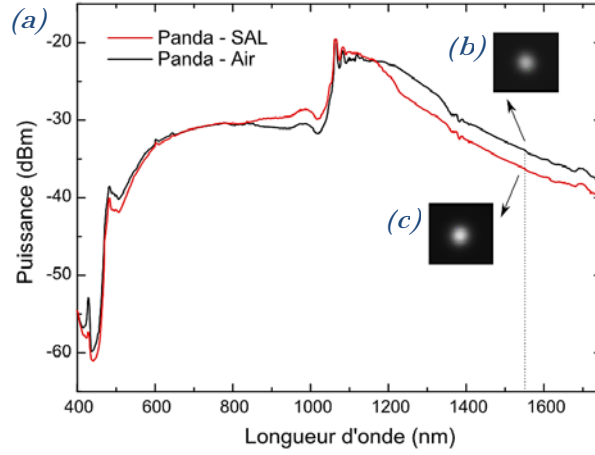
*Figure II.15 : Images 3D du profil d'indice des fibres (a) Panda – SAL et (b) Panda – Air.*

### Transmission au sein des fibres

La transmission des fibres Panda – SAL et Panda – Air ont été testées en utilisant une source continuum (génération d'un supercontinuum dans une fibre optique microstructurée pompée par un laser YAG :Nd<sup>3+</sup> avec le spectre d'émission de 350 à 2000 nm), une caméra CCD InGaAs (Indigo Alpha NIR, la fenêtre d'acquisition de 900 à 1700 nm) et un analyseur de spectre (type ANDO AQ6315A qui permet de collecter des spectres entre 350 à 1750 nm).

Dans un premier temps, nous avons injecté la source de lumière dans le cœur des fibres et mesuré le spectre optique transmis sur une longueur de fibre de 3 m. Les spectres mesurés sont présentés sur la *Figure II.16 (a)*. Les deux spectres sont similaires, sans signature spectral de couplages de la lumière entre le cœur et les SAPs. Les différences peuvent à ce stade s'expliquer par les incertitudes sur les conditions d'injection de la lumière dans le cœur de la fibre.

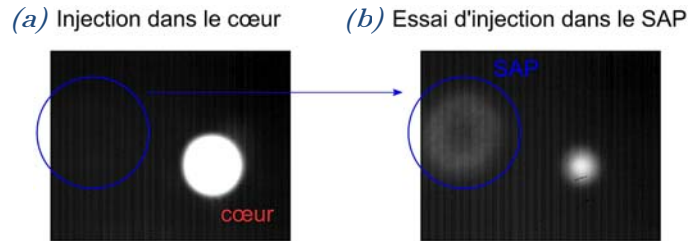
La distribution de l'intensité à la sortie des fibres a été mesurée à l'aide d'une caméra CCD InGaAs à la longueur d'onde de 1.55  $\mu\text{m}$ . Pour ces deux fibres, la lumière est confinée uniquement dans le cœur et seul le mode fondamental ( $LP_{01}$ ) a été observé (*Figure II.16 (b, c)*).



**Figure II.16 :** (a) Spectres de transmission des fibres Panda – SAL et Panda – Air avec les images de mode à  $1.55 \mu\text{m}$  à la sortie des fibres (b) Panda – SAL et (c) Panda – Air.

Ensuite, nous avons étudié l'effet du positionnement de l'injection de la lumière dans la fibre Panda – SAL (à la longueur d'onde de  $1.55 \mu\text{m}$ ). Nous avons injecté la lumière dans le cœur selon différentes positions de l'objectif de microscope (utilisé pour focalisée la lumière) tout en contrôlant avec la caméra la répartition de l'intensité à la sortie de la fibre. Nous n'avons pas réussi à propager un autre mode que le mode fondamentale, ce qui démontre le caractère monomode de cette fibre à cette longueur d'onde. Afin de visualiser d'éventuels couplages de la lumière vers les SAPs, nous avons augmenté le temps d'acquisition de la caméra et l'intensité de la source. L'image saturée présentée sur la **Figure II.17 (a)** ne permet pas de visualiser de lumière dans les SAPs et donc de couplage.

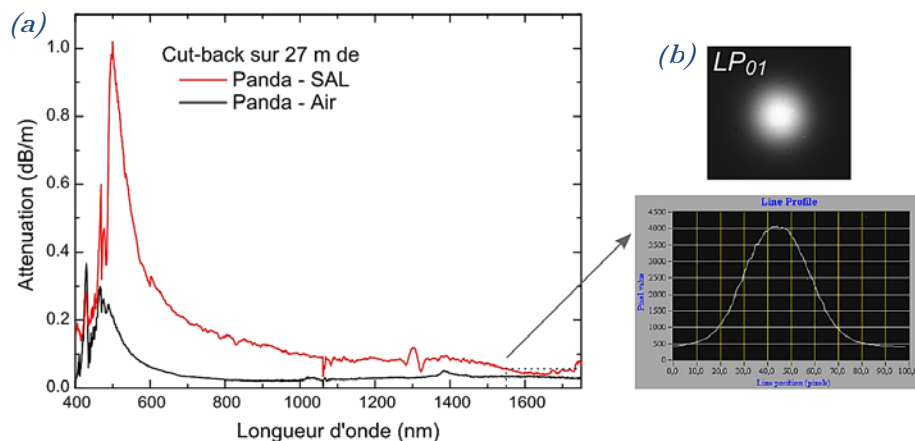
Nous avons ensuite injecté la lumière dans l'un des SAPs (**Figure II.17 (b)**). Nous avons observé une propagation multimodale et une forte absorption de la lumière liée. La présence de lumière dans le cœur est lié au fait qu'il était difficile d'injecter proprement la lumière dans les SAPs (l'indice de réfraction des SAPs est supérieur à celui de la fibre optique utilisée dans la source optique).



**Figure II.17 :** Images des modes de propagation à  $1.55 \mu\text{m}$  pour la fibre Panda – SAL en injectant (a) dans le cœur de la fibre et (b) dans un des SAPs.

### Atténuation linéique des fibres

L'atténuation linéique des fibres Panda – SAL et Panda – Air ont été mesurées par la méthode classique cut-back en comparant les spectres transmis par 30 m et 3 m de fibre, sans changer les conditions d'injection de la lumière dans la fibre. Il est à noter que nous avons réalisés trois boucles de diamètre 2 cm sur la partie non coupée de la fibre, juste après l'injection de la lumière afin d'évacuer la lumière qui pourrait être propagée hors du cœur (sur de courtes distances) et ainsi parasiter les mesures. Les spectres d'atténuation linéiques sont présentés la **Figure II.18 (a)**. Les fibres Panda – Air et Panda – SAL présentent des pertes de l'ordre de 30 dB/km et 80 dB/km respectivement sur l'intervalle de 800 à 1750 nm. A la longueur d'onde 1.55  $\mu\text{m}$  les deux fibres sont monomodes et ne possèdent que le mode  $LP_{01}$  (**Figure II.18 (b)**).



**Figure II.18 :** (a) Spectres des pertes optiques pour 30 m des fibres Panda – SAL et Panda – Air ( $L_{\text{cut-back}} = 27$  m). (b) Image et profil du mode pour la fibre Panda – SAL à 1.55  $\mu\text{m}$ .

A la longueur d'onde 1.55  $\mu\text{m}$  les fibres Panda – SAL et Panda – Air possèdent des pertes optiques assez faibles (60 dB/km et 35 dB/km). Cela confirme que le remplissage des SAPs avec le verre SAL ajoute peu de pertes sur la propagation de la lumière dans le cœur de la fibre optique Panda – SAL. Ces pertes optiques sont raisonnables et permettent d'utiliser des grandes longueurs des fibres. Il faut préciser que nous n'avons pas pris de précaution particulière pour réduire les pertes lors de l'assemblage de la préforme et l'étirage de la fibre optique. L'objectif de cette étude était de réaliser une démonstration de principe. Il est donc possible de réduire les pertes en travaillant avec de la silice de meilleur qualité et en appliquant des traitements pour nettoyer les barreaux et l'assemblage.

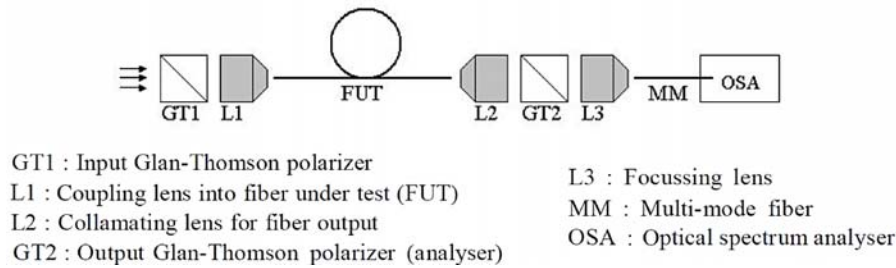
A la fin de cette partie, nous pouvons conclure qu'il est possible de fabriquer une fibre Panda avec des SAPs composés de verre SAL en utilisant la combinaison des deux méthodes Stack-and-Draw et MPIT. Les SAPs remplis par le verre SAL possèdent un indice de réfraction beaucoup plus élevé que le cœur de la fibre, ce qui impose de garder une certaine distance entre le cœur et les SAPs pour éviter l'absorption de la lumière propagée dans le cœur par le verre SAL. Les spectres de

transmission et d'atténuations montrent des résultats quasiment identiques pour les fibres Panda – SAL et Panda – Air, ce qui permet de dire que le remplissage des SAPs avec le verre SAL ne donne pas, ou peu, d'effets négatifs sur la propagation de la lumière au sein du cœur de la fibre.

### 3.4. Réalisation d'un interféromètre de Sagnac et mesure de la biréfringence

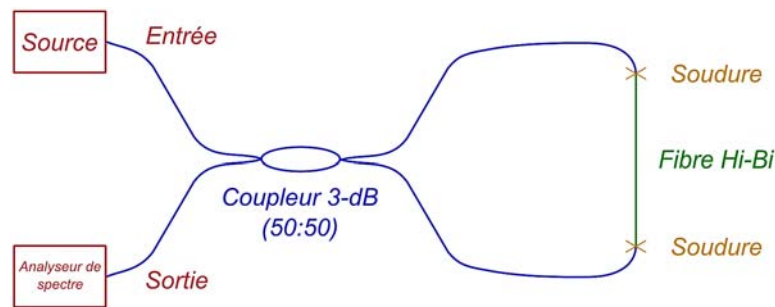
#### Choix de la méthode de mesure de la biréfringence

Il existe deux méthodes couramment utilisées pour mesurer la biréfringence d'une fibre optique. La première se base sur la détermination des indices effectifs des axes *lent* et *rapide* en utilisant la lumière polarisée par un polarisateur (par exemple de type Glan-Thomson, [Figure II.19](#) [\[Folkenberg\\_2004\]](#)). La seconde méthode repose sur l'utilisation de l'interférométrie (par exemple, les interférométries Michelson, Mach-Zehnder ou Sagnac).



**Figure II.19 :** Schéma d'un banc de mesure de biréfringence d'une fibre, [\[Folkenberg\\_2004\]](#).

La [Figure II.20](#) présente un schéma de FLM (proposé par Mortimore [\[Mortimore\\_1988\]](#)). Celui-ci consiste en un coupleur optique directionnel (3-dB) connecté à une fibre SMF, elle-même soudée avec la fibre que l'on souhaite caractériser. Dans cette configuration, le coupleur divise la lumière sur les deux axes opposés. Les deux ondes obtenues se propagent avec des chemins optiques identiques, mais des vitesses différentes et des directions de polarisation propres. L'interaction de ces deux ondes à la sortie du coupleur permet de réaliser une interférométrie.



**Figure II.20 :** Schéma de FLM couplé avec une fibre Hi-Bi.

La biréfringence de la fibre PM (soit Hi-Bi) peut être déterminée par l'utilisation du FLM. La différence de vitesse ( $\Delta\varphi$ ) entre deux phases (*lent* et *rapide*) est :

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi \cdot B \cdot L}{\lambda} \quad (II.8)$$

où  $B$  est la biréfringence de la fibre PM,  $L$  est sa longueur ( $m$ ), et  $\lambda$  est la longueur d'onde considérée. La fibre PM insérée dans un FLM possède une transmission ( $T$ ) périodique en fonction de la longueur d'onde :

$$T = \left[ \sin\left(\frac{B \cdot L}{\lambda}\right) \cdot \cos(\theta_1 + \theta_2) \right]^2 \quad (II.9)$$

où  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles entre la lumière aux extrémités de la fibre PM selon les axes *lent* et *rapide*.

L'espacement de longueur d'onde ( $\Delta\lambda$ ) est inversement proportionnel à la longueur et la biréfringence de la fibre PM selon la relation suivante :

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{B \cdot L} \quad (II.10)$$

Cette méthode de FLM est très simple à réaliser, robuste (peu sensible aux perturbations extérieurs parasites). Elle est cependant limitée principalement par les pertes au niveau de l'épissure entre la fibre SMF et la fibre PM. De plus, comparé à l'interférométrie traditionnelle la méthode FLM présente les avantages suivants : indépendance de la polarisation d'entrée, la périodicité spectrale dépend que de la longueur de la fibre PM et non de la longueur totale du FLM. Pour ces raisons nous avons choisi d'utiliser cette méthode pour mesurer la biréfringence de la fibre optique PM – Panda que nous avons fabriquée.

### Préparation du FLM avec des fibres Panda – SAL et Panda – Air

Pour réaliser le FLM, il est nécessaire de souder la fibre Panda – SAL aux deux fibres de sortie du coupleur 50/50 (3-dB). Pour cela nous avons utilisé une soudeuse Ericsson FSU 995 FA. Nous avons également utilisé une source laser ASE (Amplified Spontaneous Emission) de Highwave Optical Technologies (C-band erbium doped fiber broadband source, HWT-BS-C-P-2-FC/APC) avec une émission centrée à 1525 – 1575 nm. Et un refractomètre ou un analyseur de spectre pour mesurer les pertes de soudures ou le spectre de transmission du FLM, respectivement. Le refractomètre est de type OTDR (Optical Time Domain Refractometer, F2H FHO5000) avec la fenêtre d'acquisition de

1310 à 1550 nm. L'analyseur de spectre est de type ANDO AQ6315A et permet de collecter des spectres entre 350 à 1750 nm.

La fibre Panda – SAL contient deux zones SAPs remplies par du verre SAL qui possède des températures caractéristiques plus basses que la silice de la gaine, il est donc nécessaire d'adapter le protocole de soudure. Dans le protocole de soudure nous nous intéressons aux trois paliers principaux qui influencent directement à la qualité des épissures des fibres :

- le premier sert à pré-fondre les extrémités des fibres ;
- le deuxième sert à fusionner les extrémités des fibres ;
- le troisième sert à recuire l'épissure.

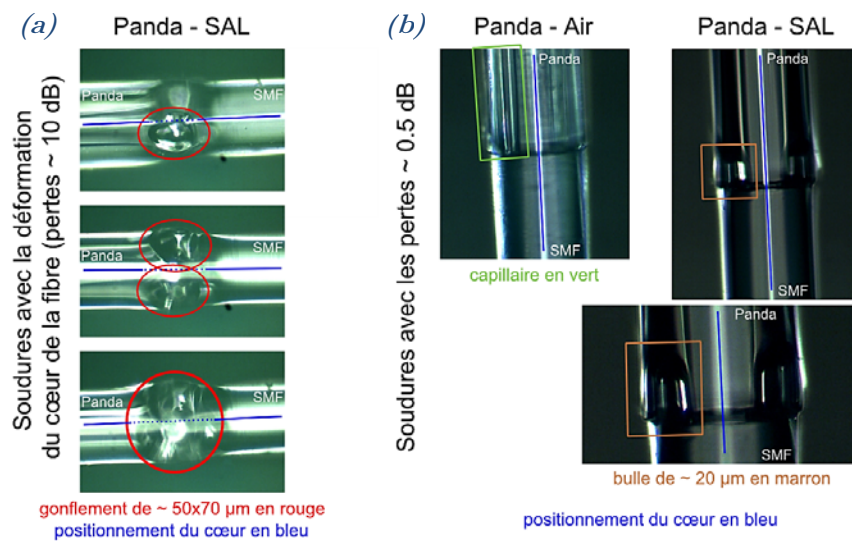
Si le courant (donc, la température) et le temps des paliers ne sont pas adaptés, le verre SAL dans les SAPs crée des gonflements importants ( $\sim 50 \times 70 \mu\text{m}$ ), ce qui déforme le cœur de la fibre soudée (**Figure II.21 (a)**) et cause des pertes par soudure très importantes ( $\sim 10 \text{ dB}$ ). Le **Tableau II.5** présente les paramètres de trois paliers de protocole de soudure pour une fibre Panda – SAL en comparaison avec un programme standard de soudeuse pour les fibres SMF (où TF est le temps de fusion en s et CF est le courant de fusion en mA).

**Tableau II.5 :** Paramètres de protocole de soudure pour une fibre Panda – SAL en comparaison avec les paramètres pour une fibre SMF, où TF est le temps de fusion en s et CF est le courant de fusion en mA.

Type de fibre	TF 1	CF 1	TF 2	CF 2	TF 3	CF 3
SMF	0.3	10.5	2.0	16.3	2.0	12.5
Panda – SAL	0.3	10.5	1.4	12.0	0.3	10.5

Le protocole optimisé a permis de diminuer fortement les pertes de soudure (inférieur à 0.5 dB au lieu de 10 dB) pour la fibre Panda – SAL. La **Figure II.21 (b)** présente des images de soudure pour les fibres Panda – SAL et Panda – Air. Dans le cas de la fibre Panda – SAL, on remarque la présence d'une bulle dans le SAP à la place du verre, et aucun gonflement et aucune déformation du cœur. Dans le cas de la fibre Panda – Air aucun problème avec la soudure n'a été remarqué.





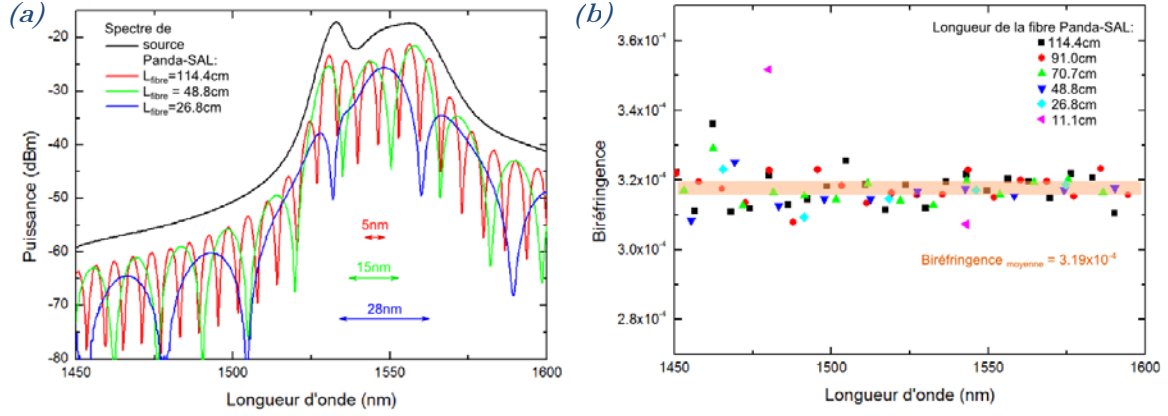
**Figure II.21 :** Images des soudures des fibres Panda – SAL et Panda – Air avec une fibre SMF (a) avec le gonflement important et la déformation du cœur et (b) avec de faibles pertes par soudure.

Après que les FLM avec les fibres Panda – SAL et Panda – Air ont été préparés, nous avons pu mesurer leur biréfringence et leur sensibilité à la température et à la déformation.

#### Mesure de la biréfringence des fibres Panda – SAL et Panda – Air

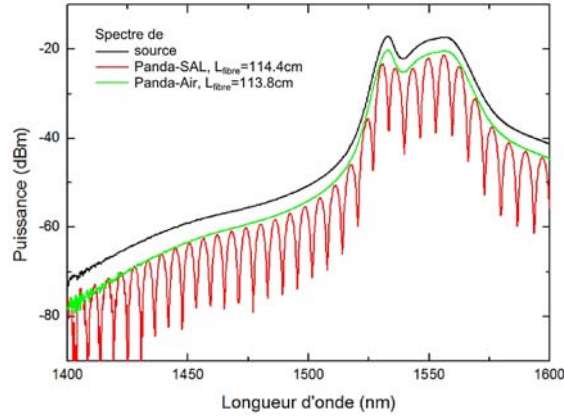
Pour déterminer la biréfringence moyenne de la fibre Panda – SAL, plusieurs longueurs de fibre ont été utilisées (~ 114.4 cm, ~ 91.0 cm, ~ 70.7 cm, ~ 48.8 cm, ~ 26.8 cm, ~ 11.1 cm). La **Figure II.22 (a)** montre les spectres de transmission des différents FLMs réalisés avec différentes longueurs de fibre Panda – SAL. L'espacement entre les pics est inversement proportionnel à la biréfringence du FLM et donc la longueur de la fibre (équation (II.1)).

La fibre Panda – SAL possède une biréfringence moyenne de l'ordre de  $3.19 \cdot 10^{-4} \pm 0.01 \cdot 10^{-4}$  (**Figure II.22 (b)**). La légère variation de la biréfringence sur certaines plages des longueurs d'onde s'explique par la puissance plus faible de la source ASE à ces longueurs d'onde (l'émission étant normalement centrée à 1525 – 1575 nm).



**Figure II.22 :** (a) Spectres de transmission des différentes longueurs de la fibre Panda – SAL insérée dans le FLM. (b) Variation de la biréfringence en fonction de la longueur d'onde pour les différentes longueurs de la fibre Panda – SAL.

Les mêmes manipulations ont été refaites avec une longueur de la fibre Panda – Air quasiment identique ( $L_{\text{Panda-SAL}} = 114.4$  cm et  $L_{\text{Panda-Air}} = 113.8$  cm). Les résultats présentés sur la **Figure II.23** montrent l'absence des pics observés précédemment, c'est-à-dire l'absence de biréfringence dans la fibre Panda – Air. Cela confirme que la biréfringence de notre fibres Panda – SAL n'est pas due à un effet extrinsèque introduit par le design ou pendant le fibrage. Autrement dit, la biréfringence de la fibre Panda – SAL vient du remplissage des SAPs par le verre SAL.



**Figure II.23 :** Spectres de transmission des fibres Panda – SAL et Panda – Air insérée dans les FLM.

Pour comparer la biréfringence et la sensibilité de la fibre Panda – SAL avec une référence avant une structure semblable, nous avons utilisé la fibre Panda – Commerciale (PM 1550 – XP, Thorlabs). Les manipulations ont été refaites suivant le même protocole, en utilisant plusieurs longueurs de la fibre Panda – Commerciale pour déterminer la biréfringence moyenne ( $\sim 118.6$  cm,  $\sim 88.3$  cm et  $\sim 30.8$  cm). La valeur de biréfringence mesurée est  $4.17 \cdot 10^{-4} \pm 0.01 \cdot 10^{-4}$ .

### 3. Réalisation d'une fibre optique à maintien de polarisation à base de verre SAL

Dans le **Tableau II.6** nous présentons les caractéristiques principales des fibres Panda – Air, Panda – SAL et Panda – Commerciale à partir desquelles nous ferons la comparaison.

**Tableau II.6 :** Caractéristiques des fibres Panda – Air, Panda – SAL et Panda – Commerciale.

Paramètre	Panda – Air	Panda – SAL	Panda – Commerciale
$2a$ , $\mu\text{m}$	8.06	8.47	8.31
$2b$ , $\mu\text{m}$	141.24	140.03	126.16
$d$ , $\mu\text{m}$	21.71	24.15	36.50
$r_{I-a}$ , $\mu\text{m}$	24.25	22.05	4.50
$S_{\text{efficace}}$ , %	4.7	5.9	16.7
$B$	0	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$4.17 \cdot 10^{-4}$

Nous observons que la biréfringence de la fibre Panda – commerciale est légèrement supérieure à notre fibre Panda – SAL. La biréfringence des fibres dépend fortement de la taille et du positionnement des SAPs. En comparant les surfaces efficaces des fibres Panda – SAL et Panda – Commerciale, on constate que la fibre Panda – Commerciale présente une surface efficace environ 3 fois plus grande que celle de la fibre Panda – SAL. Cependant, les biréfringences des deux fibres restent du même ordre de grandeur. Ce résultat montre que le remplissage des SAPs avec un matériau différent de la silice et présentant des propriétés mécaniques particulières peut fortement augmenter la biréfringence et, bien évidemment, la sensibilité de la fibre aux changements venant de l'extérieur.

## 4. Réalisation d'une fibre optique à maintien de polarisation à base de verre SAL – Cuivre

Afin de tester la possibilité d'élargir le choix des matrices vitreuses pour fonctionnaliser la fibre PM Panda conçu, nous avons réalisé une fibre optique à base de verre SAL – Cuivre dans les zones de contraintes. Le rôle principal du cuivre, ici, est d'ajouter une forte absorption optique dans les SAPs et également de réduire la température  $T_g$ , afin de tester le procédé de fabrication dans la perspective d'utiliser d'autres types de matrices vitreuses.

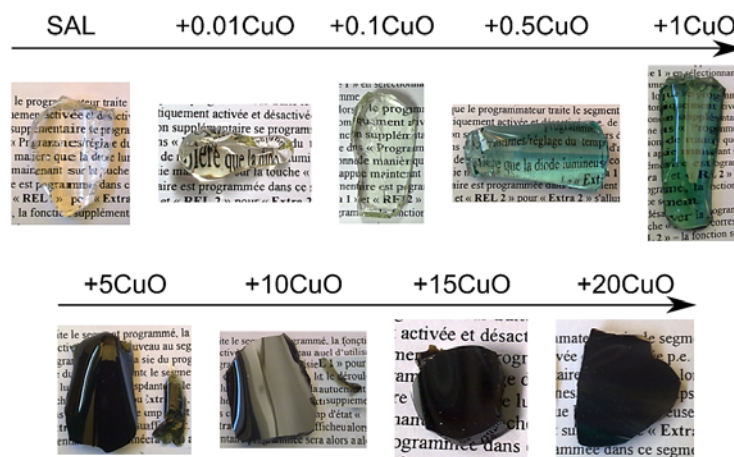
### 4.1. Synthèses et caractérisations des verres SAL – Cuivre

De façon analogue à la fabrication du verre SAL, nous avons élaboré plusieurs verres de SAL dans lequel nous avons ajouté de la poudre d'oxyde de cuivre (pureté 99 %, Prolabo) lors du mélange des poudres. Les différentes compositions des verres SAL – Cuivre réalisés sont présentées dans le **Tableau II.7**.

**Tableau II.7 :** Composition des verres SAL dopés CuO.

Nom	SiO <sub>2</sub> , % mol.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % mol.	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % mol.	CuO, % mol.
SAL	70	20	10	0
SAL + 0.01CuO	70	20	10	0.01
SAL + 0.1CuO	70	20	10	0.1
SAL + 0.5CuO	70	20	10	0.5
SAL + 1CuO	70	20	10	1
SAL + 5CuO	70	20	10	5
SAL + 10CuO	70	20	10	10
SAL + 15CuO	70	20	10	15
SAL + 20CuO	70	20	10	20

Le caractère amorphe des différents verres ont été vérifiés par des mesures DRX. Ces verres sont présentés sur la **Figure II.24**. On observe un changement de couleur et de transparence en fonction de la quantité de cuivre.

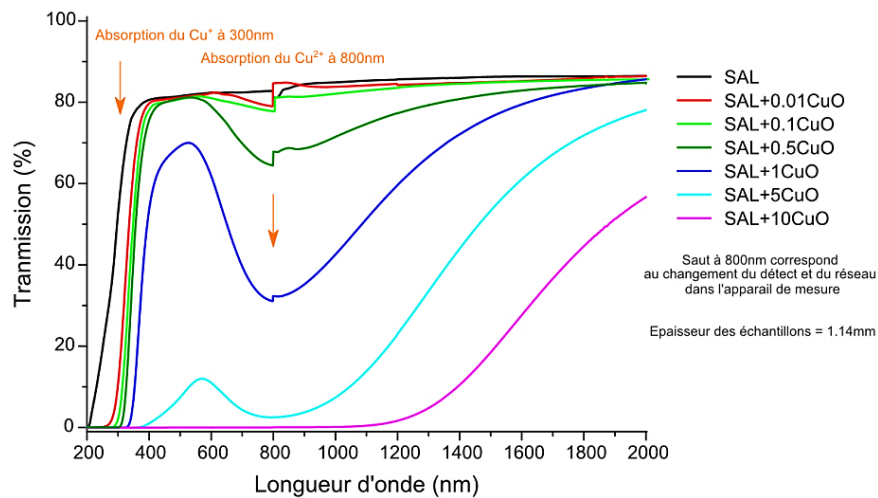
**Figure II.24 :** Images des verres SAL dopés CuO synthétisés par MQ.

La température  $T_g$  et le coefficient de dilatation de chaque verre ont été mesurés. Ces propriétés sont présentées dans le **Tableau II.8**. Il est intéressant de constater que la température  $T_g$  décroît avec l'augmentation de la quantité de cuivre, alors que le coefficient de dilatation passe par un maximum ( $6.46 \cdot 10^{-6}$ ) pour une quantité de cuivre de 1 % mol. Il serait intéressant d'étudier ce comportement à l'aide d'analyses structurales.

**Tableau II.8 : Propriété des verres SAL dopés CuO.**

Nom	Dopage de CuO, % mol.	Dopage de CuO réel, % mol.	$T_g$ , °C	$\alpha_L$ , K <sup>-1</sup>
SAL	0	0	877	$5.32 \cdot 10^{-6}$
SAL + 0.01CuO	0.01	0.0100	877	$5.41 \cdot 10^{-6}$
SAL + 0.1CuO	0.1	0.9999	876.5	$5.69 \cdot 10^{-6}$
SAL + 0.5CuO	0.5	0.4975	859.5	$5.92 \cdot 10^{-6}$
<b>SAL + 1CuO</b>	<b>1</b>	<b>0.9901</b>	<b>850</b>	<b><math>6.46 \cdot 10^{-6}</math></b>
SAL + 5CuO	5	4.7619	799	$5.72 \cdot 10^{-6}$
SAL + 10CuO	10	9.0909	770.5	$5.53 \cdot 10^{-6}$
SAL + 15CuO	15	13.0435	-	$5.14 \cdot 10^{-6}$
SAL + 20CuO	20	16.6667	-	$4.80 \cdot 10^{-6}$

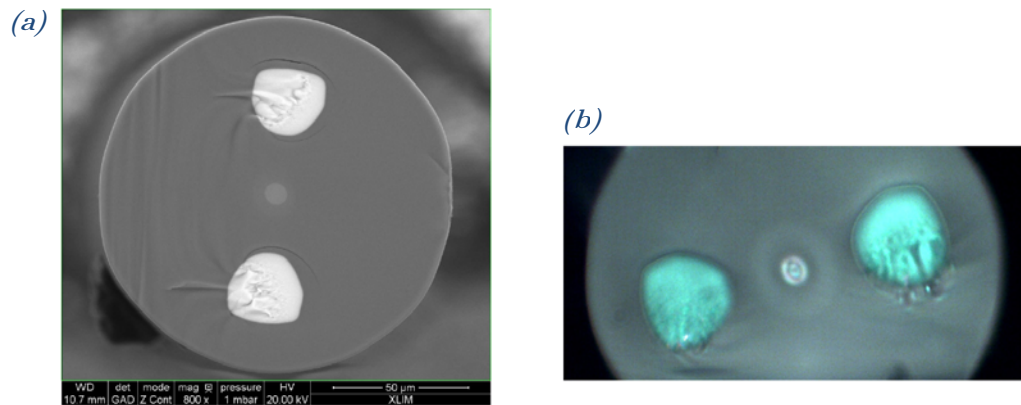
Les spectres de transmission (normalisés) des différents verres (épaisseur 1.14 mm) ont été mesurés avec un spectrophotomètre (VARIAN Casy 5000 UV-Vis-NIR). Ils sont présentés sur la **Figure II.25**. La transmission décroît avec l'augmentation de la quantité de cuivre. On peut observer une absorption plus importante autour de 800 nm qui est engendrée par l'absorption du Cu<sup>2+</sup> [Lin\_2007]. On peut également remarquer une atténuation à la longueur d'onde de 300 nm, qui est caractéristique de l'absorption du Cu<sup>+</sup> [Chahadih\_2012].

**Figure II.25 : Spectres de transmission des verres SAL dopés CuO d'épaisseur 1.14 mm.**

Nous avons choisi de réaliser une fibre optique PM – Panda avec le verre SAL contenant 1 % mol. de cuivre (nommé Panda – SALC), car ce verre présente le coefficient de dilatation maximale et un spectre de transmission fortement dégradé par rapport au verre SAL sans cuivre.

## 4.2. Fabrication et caractérisations d'une fibre optique à maintien de polarisation à base du verre SAL – Cuivre

Nous avons utilisé le procédé de fabrication de la fibre optique Panda – SAL, c'est-à-dire, nous avons remplis les deux tubes par de la poudre du verre SAL – Cuivre (au lieu de la poudre du verre SAL sans cuivre). L'assemblage a été étiré sous forme de fibre optique sans difficulté particulière. Une image MEB de la section transverse de la fibre fabriquée est présentée sur la *Figure II.26 (a)*.



*Figure II.26 : (a) Images MEB – BSE de fibres Panda – SALC et (b) son image au microscope optique.*

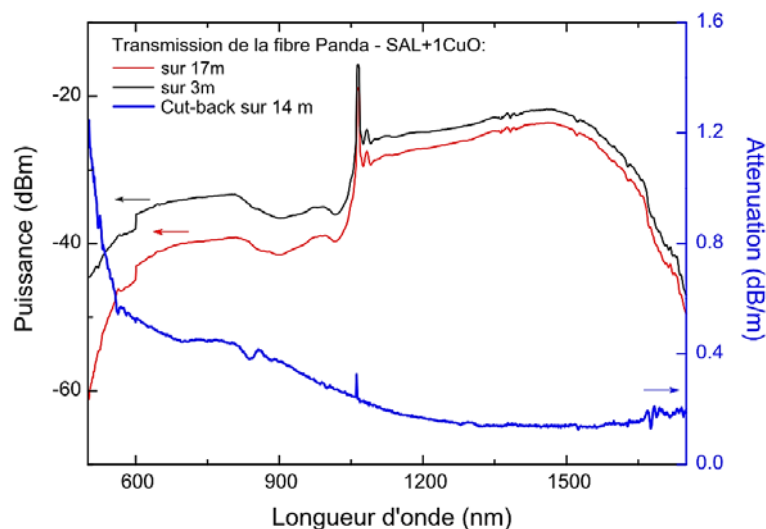
On remarque que cette image est semblable à la celle de la fibre Panda – SAL. Les mesures des paramètres de la fibre Panda – SALC (*Tableau II.9*) montrent un relativement bon accord avec les paramètres visés avant le fibrage, ce qui illustre la stabilité du procédé de fabrication. Il est intéressant de souligner que la couleur des SAPs est semblable à celle du verre avant la fabrication de la fibre. La mesure du profil d'indice de réfraction de la fibre, permet de mettre en évidence une augmentation de l'indice de réfraction des SAPs SALC de  $+ 4.39 \cdot 10^{-2}$  (la différence d'indice silice – SAL croit de  $+ 4.75 \cdot 10^{-2}$  à  $+ 9.14 \cdot 10^{-2}$  pour le SALC).

*Tableau II.9 : Dimensions caractéristiques de la fibre Panda – SALC.*

Paramètre	Théorique	Panda – SAL + 1CuO
$2a$ , $\mu\text{m}$	8	7.78
$2b$ , $\mu\text{m}$	146	130.52
$d$ , $\mu\text{m}$	26.7	25.37
$r_1 - a$ , $\mu\text{m}$	22.3	18.40
$d/b$ , %	36	38.9
$S_{\text{efficace}}$ , %	6.6	7.6

### Caractérisation optique

Le spectre d'atténuation linéique de la fibre optique a été mesuré par la méthode du cut-back avec le même dispositif que les mesures des fibres précédentes (Panda – Air, Panda – SAL). Les spectres de transmission de la source propagés dans 17 m et 3 m de la fibre et le spectre d'atténuation déduit sont présentés sur la *Figure II.27*. Cette fibre présente une atténuation linéique inférieure à 157 dB/km sur la plage spectrale 1100 nm à 1750 nm. Ce niveau de pertes reste raisonnable pour réaliser des capteurs ou des systèmes nécessitant quelques mètres de fibre.



*Figure II.27 : Spectres de transmission sur 17 et 3 m et des pertes optiques ( $L_{cut-back} = 14$  m) de la fibre Panda – SALC.*

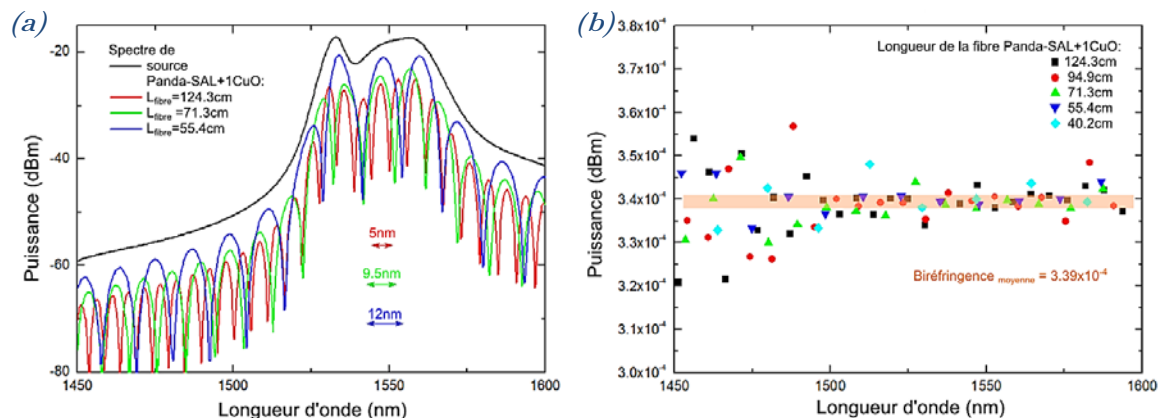
On peut observer un léger pic d'absorption autour de 800 nm, qui semblerait indiquer une interaction entre la lumière propagée dans le cœur et les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , soit par couplage vers les SAPs, soit par diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  vers le cœur lors de la fabrication de la fibre optique. Il serait intéressant de clarifier cette observation.

### Mesure de la biréfringence

Enfin, nous avons réalisé des FLMs avec cette fibre afin de mesurer sa biréfringence. Pour cela, nous avons soudé les extrémités de la fibre à celles d'un coupleur 50/50. Nous avons utilisé la procédure mise en place pour la fibre Panda – SAL, sans observer une augmentation des pertes de soudure liée à la présence du cuivre. Les spectres de transmission de trois FLM réalisées avec différentes longueurs de fibre sont présentés sur la *Figure II.28*.

Ces spectres sont semblables à ceux obtenus avec une fibre Panda – SAL avec un niveau de rejection proche de 20 dB, ce qui illustre la bonne qualité du FLM. A partir de ces FLMs nous avons mesuré une biréfringence moyenne de  $3.4 \cdot 10^{-4}$ , qui est légèrement supérieure à celle de la fibre

Panda – SAL. Cela peut probablement s'expliquer par la valeur du coefficient de dilatation qui est plus importante pour le verre SALC ( $6.46 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) que pour le SAL ( $5.32 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Il faudrait néanmoins valider cette hypothèse par des mesures et réalisations complémentaires.



**Figure II.28 :** (a) Spectres de transmission des différentes longueurs de la fibre Panda – SALC insérée dans le FLM. (b) Variation de la biréfringence en fonction de la longueur d'onde pour les différentes longueurs de la fibre Panda – SALC.

Cette étude montre qu'il est possible de réaliser un FLM performant avec une fibre optique PM dont les SAPs sont composé d'un verre ayant un indice de réfraction très supérieur à celui de la silice ( $+ 9.14 \cdot 10^{-2}$ ) et fortement absorbant, ce qui permet d'employer des matrices vitreuses opaques avec des propriétés spécifiques.

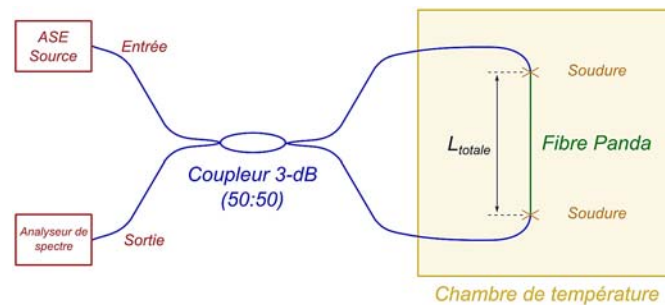
## 5. Démonstration d'un capteur fondé sur une fibre à maintien de polarisation à base de verre SAL

Afin d'évaluer l'intérêt de notre approche qui consiste à réaliser une fibre optique PM à partir d'une nouvelle matrice vitreuse (ici le SAL) pour ajouter, améliorer une ou plusieurs propriétés de la fibre optique PM, nous avons caractérisés les performances d'un capteur fondé sur la fibre optique PM Panda – SAL. Pour cela, nous avons simplement utilisé un FLM réalisé pour mesurer la biréfringence de la fibre. En effet, comme nous l'avons mentionné dans la première partie de ce chapitre les FLMs sont des systèmes particulièrement.



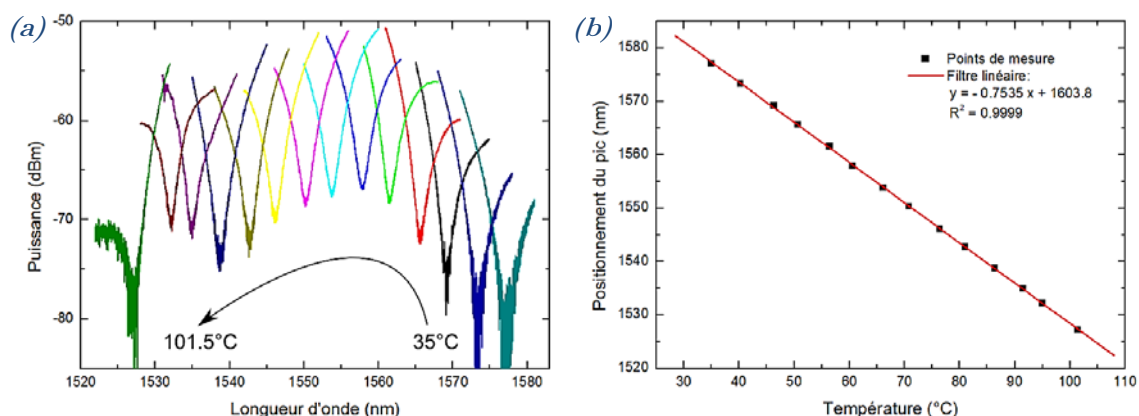
## 5.1. Etude de la sensibilité du capteur à la température

Dans un premier temps, nous avons mesuré la sensibilité du capteur à la température. La fibre Panda – SAL insérée dans le FLM a été placée dans une étuve régulée en température (étuve Froilabo AC120) selon le schéma présenté sur le *Figure II.29*.



*Figure II.29 : Schéma de FLM avec une fibre PM insérée pour les mesures de la sensibilité à la température.*

La longueur de la fibre Panda – SAL insérée dans le FLM est de 34 cm ce qui engendre un spectre de transmission avec un espacement entre deux pics interférométrique de 23 nm et un taux d'extinction d'environ 25 dB. Pour déterminer la sensibilité de la fibre, donc le déplacement des pics en fonction de la température, un seul pic a été choisi (à savoir le pic à 1577 nm à 35°C). La *Figure II.30 (a)* présente le déplacement de ce pic interférométrique en fonction de la température. En chauffant la fibre de 35 à 101.5°C, le pic se déplace vers les basses longueurs d'onde de 1577 nm à 1527 nm, soit une sensibilité de -753.5 pm/°C (*Figure II.30 (b)*).



*Figure II.30 : (a) Spectres de transmission de la fibre Panda – SAL insérée dans le FLM sous les différentes températures. (b) Dépendance du positionnement du pic interférométrique en fonction de la température pour la fibre Panda – SAL.*

Pour pouvoir faire une comparaison, les expériences ont aussi été réalisées pour une fibre Panda – Commerciale (PM 1550 – XP, Thorlabs). En chauffant 48.8 cm de la fibre de 35°C à 102°C, le pic se déplace de 1600 nm à 1484 nm, ce qui correspond à une sensibilité à la température de - 1711.2 pm/°C ( $R^2 = 0.9998$ ). Ce résultat est semblable à ceux présentés dans la littérature [Frazao\_2007,a]. La sensibilité de la fibre Panda – Commerciale est  $\sim 2$  fois plus grande que pour la fibre Panda – SAL, ce qui s'explique par la taille des SAPs (la section efficace est  $\sim 3$  fois plus grande) et aussi par son placement proche du cœur ( $\sim 5$  fois plus proche du cœur).

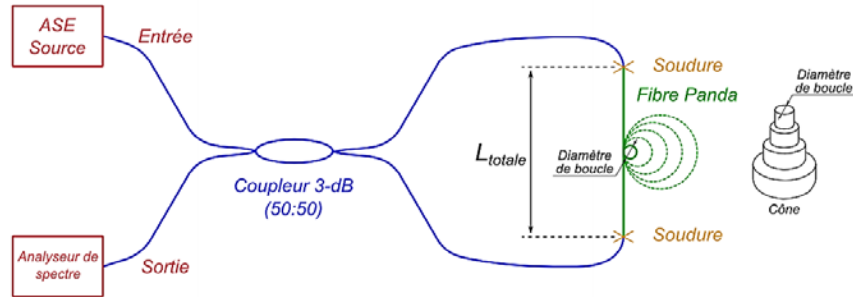
A titre de comparaison, la sensibilité à la température des capteurs à fibres PCF est environ 10 pm/°C ([Coviello\_2009]), à fibre PM – PCF est environ 15 pm/°C ([Statkiewicz-Barabach\_2011]). Dans ce cas, la sensibilité est très faible car ces fibres sont composées uniquement de silice.

## 5.2. Etude de la sensibilité du capteur à diverses déformations

Nous avons ensuite mesurés la sensibilité de notre capteur aux courbures puis à l'éirement de la fibre PM.

### 5.2.1. Sensibilité à la courbure

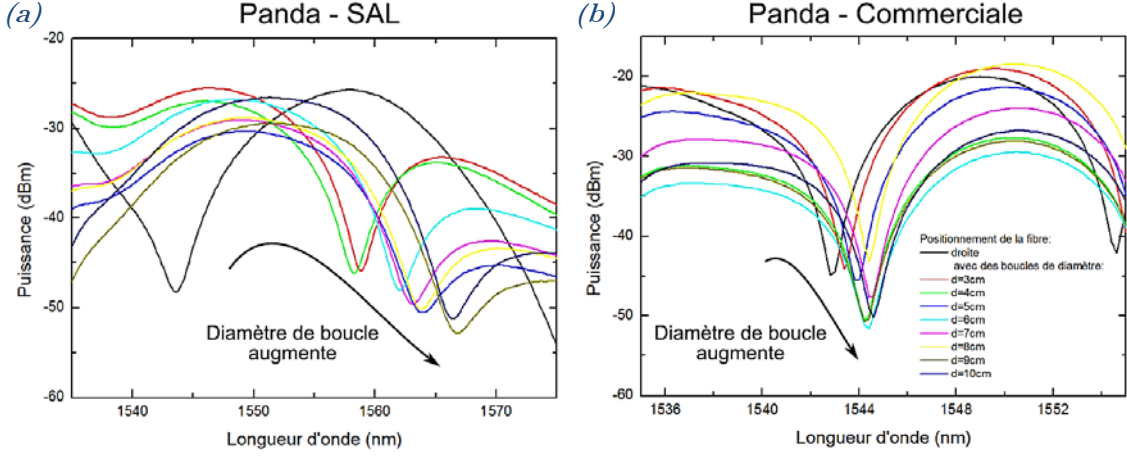
Les fibres Panda – SAL et Panda – Commerciale insérées dans les FLM ont été bouclées sur un cône constitué de cylindres de diamètres différents, comme le montre la *Figure II.31*.



*Figure II.31 : Schéma de FLM monté sur une fibre PM pour les mesures de la sensibilité à la courbure.*

Les longueurs des fibres Panda – SAL et Panda – Commerciale utilisées sont 39.7 et 48.4 cm, respectivement. Comme dans le cas précédent, un seul pic a été choisi pour suivre l'effet de la courbure sur le déplacement du pic. Les spectres correspondants aux différents diamètres de courbure (soit cylindre) sont présentés sur la *Figure II.32*. Pour la fibre Panda – SAL, la différence de positionnement du pic entre la fibre droite et la fibre courbée est bien remarquable (de 1543 à 1558 nm), et en augmentant le diamètre de courbure (soit la longueur de la zone sous déformation) le pic continue de s'éloigner (jusqu'à 1566 nm pour le diamètre de courbure 10 cm), *Figure II.32 (a)*.

En comparant avec la fibre Panda – Commerciale, on constate que le déplacement est moins important, de 1542.8 à 1544.6 nm, (*Figure II.32 (b)*).



*Figure II.32 : Spectres de transmission des fibres (a) Panda – SAL et (b) Panda – Commerciale sous les courbures de différents diamètres.*

Les fibres de type Panda possèdent deux axes de polarisation (*lent* et *rapide*) suivants lesquels les courbures n'ont pas le même effet. Par conséquent il est important de connaître le positionnement de l'axe *lent* (avec des SAPs) par rapport à l'angle de courbure. Pour cette expérience, nous n'avons pas pu séparer les réponses et la sensibilité de chaque axe. Cependant, comme un protocole identique a été appliqué pour caractériser les deux fibres (Panda – SAL et Panda – Commerciale), la comparaison de leur sensibilité peut être possible.

La déformation s'applique sur une longueur ( $L$ ) de fibre :

$$L = \pi \cdot d \quad (II.11)$$

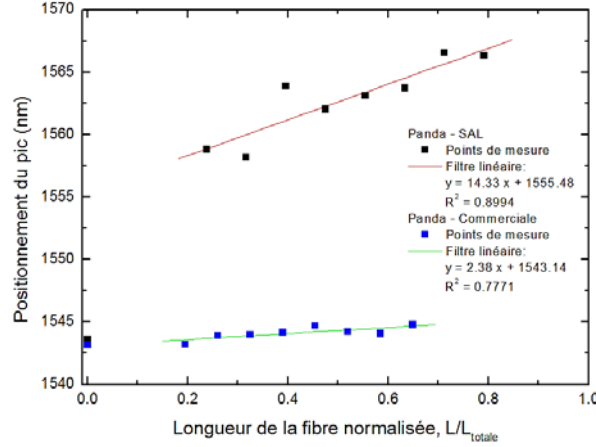
où  $L$  est la longueur de la fibre sur laquelle s'applique la déformation,  $d$  est le diamètre de la courbure, c'est-à-dire le diamètre du cylindre.

Pour déterminer la sensibilité du capteur, il est nécessaire de normaliser la sensibilité en rapportant la longueur de la fibre sous la déformation à la longueur totale de la fibre :

$$L_n = \frac{L}{L_{totale}} \quad (II.12)$$

où  $L_n$  est la longueur normalisée de la fibre.

La *Figure II.33* présente la dépendance du positionnement du pic en fonction de la longueur normalisée pour les deux fibres Panda – SAL et Panda – Commerciale.



**Figure II.33 :** Dépendance du positionnement du pic interférométrique en fonction de la longueur normalisée du capteur pour les fibres Panda – SAL et Panda – Commerciale.

La sensibilité aux courbures peut être définie comme la pente d'une courbe de tendance passant par les points de mesure. La fibre Panda – SAL montre une sensibilité à la courbure environ 6 fois plus grande que la fibre Panda – Commerciale. Cette sensibilité élevée peut être expliquée par les propriétés mécaniques du verre SAL. Pour continuer cette étude sur la sensibilité à la courbure, il est nécessaire de développer une méthode de mesure permettant de déterminer et de contrôler le positionnement de l'axe de courbure par rapport à l'axe *slow* de la fibre. Par exemple, le positionnement des axes peut être marqué sur la fibre (donc, sur la préforme initiale) avec un creux [Rugeland\_2012] ou, dans notre cas (procédé Stack-and-Draw combiné avec MPIT), par une proéminence faite par l'addition d'un barreau fin à l'extérieur de la préforme. Le positionnement des axes peut également être déterminé par des expériences précises [Yu\_2000] et à l'aide d'un programme de reconstruction de la structure en fonction fonctionnant à partir des mesures expérimentales de la sensibilité [Ramakrishnan\_2011], [Yan\_2011].

### 5.2.2. Sensibilité à l'allongement

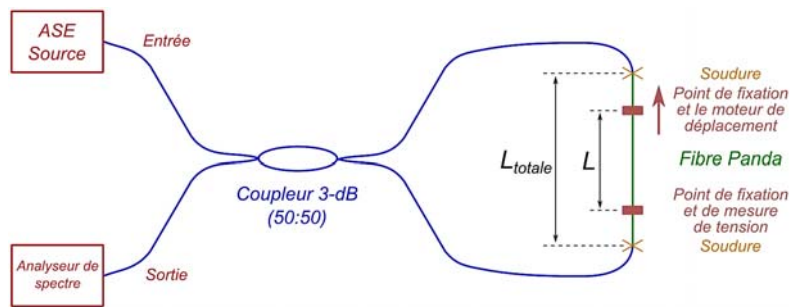
La fibre Panda – SAL insérée dans le FLM a été placée sur un banc de mesure d'allongement (Figure II.34). La fibre analysée est fixée dans l'axe de traction par deux points :

- Un point est fixé sur une platine de translation (TST101, Thorlabs) équipée avec un moteur qui permet d'allonger la fibre avec un pas de  $3.5 \mu\text{m}$  ;
- Un autre point est fixé sur une platine fixe équipée d'un détecteur de force (TSG001, Thorlabs).

Les contraintes appliquées sur la fibre sont évaluées par la déformation ( $\varepsilon$ ) :

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (II.13)$$

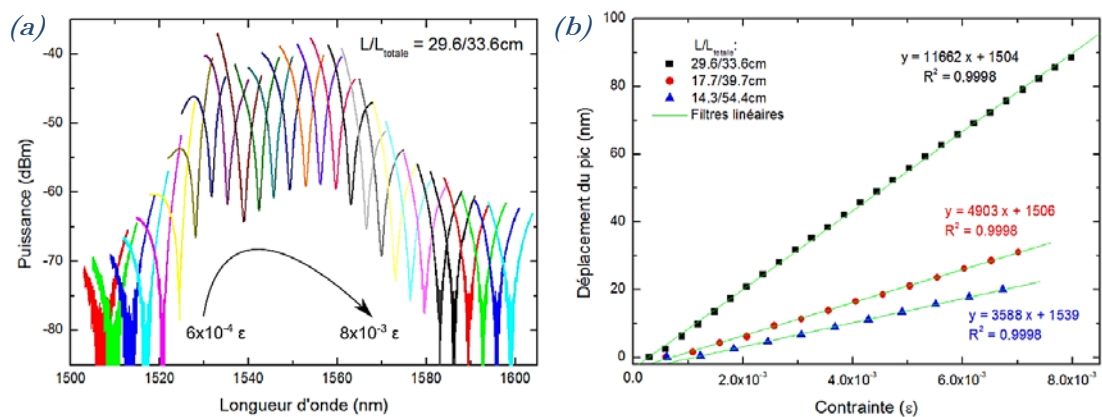
où  $\Delta L$  est la longueur d'allongement de la fibre et  $L$  est la longueur de la fibre sous contrainte.



**Figure II.34 :** Schéma de FLM avec une fibre PM insérée pour les mesures de la sensibilité à l'allongement.

Trois différentes longueurs de la fibre Panda – SAL ont été analysées ( $L/L_{totale}$  sont 29.6/33.6 cm, 17.7/39.7 cm et 14.3/54.4 cm). Les fibres analysées présentent les espacements entre deux pics interférométrique de 23, 19 et 14 nm respectivement, ce qui est cohérent avec la mesure de la biréfringence ( $\sim 3.19 \cdot 10^{-4}$ ) et la dépendance inversement proportionnelle à la longueur de la fibre déterminée précédemment. La **Figure II.35 (a)** montre le déplacement d'un pic interférométrique en fonction des contraintes appliquées sur la fibre Panda – SAL ( $L/L_{totale}$  vaut 29.6/33.6 cm). En déformant la fibre de  $6 \cdot 10^{-4}$  à  $8.2 \cdot 10^{-3}$   $\epsilon$ , le pic sélectionné se déplace de 1510 nm à 1600 nm, ce qui correspond à une force appliquée de 0.1 à 5.2 N. L'allongement de la fibre a été poussé jusqu'à sa rupture à 5.5 N, ce qui montre la plage d'utilisation assez large de ce capteur.

La **Figure II.35 (b)** montre le déplacement des pics interférométriques en fonction des contraintes appliquées pour trois échantillons de longueurs différentes de la fibre Panda – SAL testées. Les sensibilités des échantillons sont différentes (11662, 4903 et 3588 nm/ $\epsilon$ ), ce qui s'explique par la proportion de la zone sous contrainte ( $L$ ) par rapport à la longueur totale de la fibre ( $L_{totale}$ ).



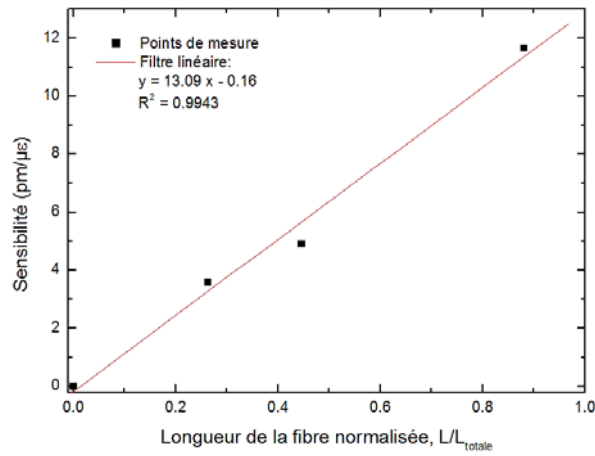
**Figure II.35 :** (a) Spectres de transmission de la fibre Panda – SAL insérée dans le FLM sollicité en traction. (b) Dépendance du positionnement du pic interférométrique en fonction des contraintes appliquées pour les différentes longueurs de la fibre Panda – SAL.

Afin de déterminer la sensibilité réelle de la fibre Panda – SAL, il est nécessaire de normaliser la sensibilité en rapportant la longueur de la fibre sur laquelle s'appliquent les contraintes à la longueur totale de la fibre. Le **Tableau II.10** rassemble des données sur des longueurs des fibres Panda – SAL utilisées et leurs sensibilités. Le point zéro a été ajouté par les raisons logiques (si la longueur de la fibre est zéro, donc la sensibilité sera aussi zéro).

**Tableau II.10 :** Résultats de mesure d'allongement pour les différents rapports des longueurs de la fibre Panda – SAL utilisé et leurs sensibilités.

Echantillon	$L$ , cm	$L_{totale}$ , cm	$L_n$	Sensibilité, pm/ $\mu\epsilon$
0	0	0	0	0
1	14.3	54.4	0.263	3.588
2	17.7	39.7	0.446	4.903
3	29.6	33.6	0.881	11.662

La sensibilité du capteur en fonction de la longueur normalisée de la fibre est présentée sur la **Figure II.36** et est 13.09 pm/ $\mu\epsilon$  avec une bonne linéarité ( $R^2 = 0.9943$ ). Si les contraintes sont appliquées sur toute la longueur de la fibre ( $L_n = 1$ ), le déplacement du pic correspondra à 12.93 pm/ $\mu\epsilon$ .



**Figure II.36 :** Dépendance de la sensibilité du capteur en fonction de la longueur normalisée de la fibre Panda – SAL.

A titre de comparaison, la sensibilité à l'allongement des capteurs à fibres PM – PCF est environ 1.1 pm/ $\mu\epsilon$ , ([Cui\_2014]), à fibre FBG est environ 0.96 pm/ $\mu\epsilon$  ([Wang\_2013]), à fibre Bow-tie est environ 3 pm/ $\mu\epsilon$  ([Passos\_2013]). Aussi, le développement des capteurs de déformation est accompagné par les mesures de sensibilité à la température. C'est pourquoi il existe différentes combinaisons de fibres, parmi lesquelles on peut citer :

- IEC avec LPG en parallèle combinées dans un FLM avec une sensibilité à l'allongement de 29.8 et -4.4 pm/ $\mu\epsilon$  et une sensibilité à la température de -0.55 et 0.085 nm/ $^{\circ}\text{C}$ , [Frazao\_2006] ;
- IEC avec LPG dans différents FLM avec une sensibilité à l'allongement d'environ 11.4 pm/ $\mu\epsilon$  et une sensibilité à la température de -0.96 nm/ $^{\circ}\text{C}$ , [Frazao\_2007,b] ;
- FBG avec une fibre multimode en parallèle combinées dans un FLM avec une sensibilité à l'allongement de 1.14 et -0.84 pm/ $\mu\epsilon$  et une sensibilité à la température de 12.6 et 56.8 pm/ $^{\circ}\text{C}$ , [Zhou\_2008].

Mais pour pouvoir faire une comparaison avec une fibre de la même famille et vérifier la faisabilité des mesures, les expériences ont été réalisées sur une fibre Panda – Commerciale (PM 1550 – XP, Thorlabs). La longueur de la fibre analysée est 38/40.2 cm ( $L/L_{totale}$ ). En allongeant la fibre, le pic interférométrique se déplace à 175 nm de sa position initiale, sous l'application des contraintes de  $4 \cdot 10^{-4}$  à  $5.7 \cdot 10^{-3} \epsilon$ , ce qui correspond à une force appliquée de 0.16 à 2.9 N (rupture de la fibre). La sensibilité de cet échantillon ( $L_n = 0.95$ ) est 30809 nm/ $\epsilon$  ( $R^2 = 0.9996$ ). La sensibilité de la fibre Panda – Commerciale pour la longueur normalisée maximale ( $L_n = 1$ ) est 33.54 pm/ $\mu\epsilon$  (du même ordre de grandeur que dans la littérature [Frazao\_2007,a]), ce qui est  $\sim 2.5$  fois plus grand que pour la fibre Panda – SAL. Comme dit précédemment, la sensibilité à certains paramètres de l'environnement extérieur d'une fibre dépend fortement de la taille et du positionnement des SAPs par rapport au cœur de la fibre. Nous rappelons que pour la fibre Panda – Commerciale la section efficace est  $\sim 3$  fois plus grande et les SAPs sont environ 5 fois plus proches du cœur.

## Conclusions

A la fin de cette partie, nous pouvons conclure que les capteurs actuels adoptent des designs de plus en plus complexes à mesure que leur sensibilité augmente, [Zhu\_2012]. L'utilisation des propriétés mécaniques et thermiques de nouveaux matériaux permet de développer une nouvelle famille de capteurs (comme ici, la fibre PM de type Panda avec deux zones de contraintes remplies par le verre SAL) et d'augmenter leur sensibilité à l'environnement extérieur. Grâce à sa facilité d'utilisation, la méthode FLM a été choisie pour caractériser ces capteurs (les pertes par les soudures sont inférieures à 1 dB). Cependant, cette méthode qui consiste en une boucle de fibre, nécessite que deux fibres SMF accèdent à la zone de mesure (une pour l'entrée et une pour la sortie de signal). En inscrivant un réseau Bragg (FBG) sur la fibre [Hill\_1997], une zone d'absorption étroite va se créer sur le spectre de transmission de la fibre [Hill\_1978]. Sous les changements d'environnement extérieur (la température, la pression, la déformation, etc.), le pic d'absorption va se déplacer selon l'équation de la sensibilité déterminée précédemment. L'inscription de FBG permet d'augmenter la sensibilité du capteur et d'utiliser des grandes longueurs de la fibre sensible (comme Panda – SAL, qui possède des pertes optiques de 0.06 dB/m à 1.55  $\mu\text{m}$ ) [Mescia\_2014].

Le capteur à fibre Panda – SAL a montré une sensibilité à la température et à la déformation. Théoriquement, la limite d'utilisation du capteur de température basé sur la fibre Panda – SAL correspond à une température proche de la zone de transition vitreuse du verre SAL,

c'est-à-dire environ  $850^{\circ}\text{C}$  ( $T_g = 877^{\circ}\text{C}$ ). Dans la littérature, nous pouvons retrouver les mêmes limitations imposées par le matériau de remplissage des zones de contraintes. Par exemple, les deux trous des fibres PM-PCF peuvent être remplis par un alcool [Qian\_2012] ou par de l'eau [Cui\_2012] ce qui augmente fortement la sensibilité des capteurs, mais limite leurs utilisation à des températures inférieures aux points d'ébullition des liquides de remplissage. La limite d'utilisation du capteur de déformation (d'allongement) basé sur la fibre Panda – SAL correspond à sa rupture à 5.5 N. Dans le **Tableau II.11** nous rassemblons des données géométriques et les résultats de caractérisation des capteurs à base des fibres Panda – Air, Panda – SAL et Panda – Commerciale.

**Tableau II.11** : Données géométriques des fibres et caractéristiques des capteurs à base des fibres Panda – Air, Panda – SAL et Panda – Commerciale.

Paramètre	Panda – Air	Panda – SAL		Panda – Commerciale
$2a$ , $\mu\text{m}$	8.06	8.47	$\approx$	8.31
$2b$ , $\mu\text{m}$	141.24	140.03	$\approx$	126.16
$d$ , $\mu\text{m}$	21.71	24.15	$\times 1.51 \rightarrow$	36.50
$r_1-a$ , $\mu\text{m}$	24.25	22.05	$/ 4.90 \rightarrow$	4.50
$S_{\text{efficace}}$ , %	4.7	5.9	$\times 2.83 \rightarrow$	16.7
$B$	---	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$\approx$	$4.17 \cdot 10^{-4}$
Sensibilité à la température, $\text{pm}/^{\circ}\text{C}$	---	-753.5	$\times 2.27 \rightarrow$	-1711.7
Sensibilité à la courbure, $\text{nm}/\text{cm}$	---	14.33	$\leftarrow 6.02 \times$	2.38
Sensibilité à l'allongement, $\text{pm}/\mu\epsilon$	---	13.09	$\times 2.56 \rightarrow$	33.54

Les caractéristiques (comme la biréfringence et la sensibilité aux changements de l'environnement extérieur) des fibres PM dépendent fortement de la taille et du positionnement des SAPs. En comparant les deux fibres Panda – SAL et Panda – Commerciale, nous remarquons que la surface efficace des SAPs pour la fibre Panda – Commerciale est environ 3 fois plus grande que celle de la fibre Panda – SAL, et que les SAPs sont environ 5 fois plus proches du cœur de la fibre, ce qui donnent l'effet plus importante sur la réponse du capteur.

Dans cette partie, nous avons constaté le gain de performance apporté par l'utilisation de verre SAL comme matériau de remplissage des SAPs dans les fibres PM. Les capteurs obtenus présentent des sensibilités de l'ordre de  $-753 \text{ pm}/^{\circ}\text{C}$  et  $13 \text{ pm}/\mu\epsilon$ . Comme dit précédemment, la position, et la taille des SAPs ou la section efficace de la fibre sont autant des paramètres qui influencent les propriétés du capteur et sa réponse vis-à-vis des variations de température et de déformation. C'est pourquoi une optimisation du design doit permettre de maximiser ces performances en tirant profit des propriétés thermiques et mécaniques du verre SAL.



## 6. Discussion sur les performances des fibres optiques à maintien de polarisation à base de verre SAL

Cette partie est consacrée l'étude de l'influence des principaux paramètres géométriques de la fibre sur la biréfringence, et par conséquent sur la réponse du capteur, à l'aide de simulations numériques.

### 6.1. Présentation de la méthode de modélisation de la biréfringence induite par les zones de contraintes

Pour démontrer la performance de la fibre Panda – SAL, des simulations numériques ont été réalisées à l'aide du logiciel de modélisations COMSOL Multiphysics (3.5a), en combinant les deux modules « Déformations Planes » et « Ondes Mode-Hybride Perpendiculaires ».

#### Présentation du module mécanique de simulation

Le module « Déformations Planes (smpn) » permet de modéliser en chaque point de la géométrie les contraintes engendrées par la déformation appliquée, [Schreiber\_2005] :

$$-\nabla\sigma = -\nabla \cdot \left( \begin{bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \alpha \\ \alpha \\ 0 \end{bmatrix} \cdot (1 + \nu) \cdot (T - T_{ref}) \right) = F \quad (II.14)$$

avec

$$\sigma = D \cdot \varepsilon \quad (II.15)$$

où  $\sigma$  est le tenseur des contraintes,  $\varepsilon_x$  et  $\varepsilon_y$  sont les composantes normales de déformation,  $\gamma_{xy}$  est la composante de cisaillement,  $\alpha_L$  est le coefficient de dilatation,  $\nu$  le coefficient de Poisson du matériau,  $T$  et  $T_{ref}$  sont les températures de fibrage et de référence (par exemple, la température ambiante),  $F$  est la force, et  $D$  est la matrice d'élasticité décrivant un matériau isotrope en utilisant un module de Young ( $E$ ). Dans cette équation les contraintes selon l'axe  $z$  sont petites, et donc négligées.

Dans ce module, il convient de renseigner divers paramètres mécaniques des matériaux étudiés, tels que le module d'Young, les coefficients de Poisson et de dilatation et la densité des matériaux composants les fibres Panda – SAL et Panda – Commerciale. Ces paramètres sont présentés dans le [Tableau II.12](#).

Dans le cadre de notre étude sur l'influence des SAPs, nous avons fait l'approximation que les propriétés mécaniques du cœur de la fibre sont les mêmes que celles de la gaine. Cela est justifié par le fait que le cœur de nos fibres est composé de silice dopée avec quelque pourcent de germanium, ce qui ne modifie pas ses propriétés mécaniques.

**Tableau II.12 :** Définition des différents paramètres mécaniques des éléments étudiés dans le module « Déformations Planes » de COMSOL.

Matériau	$E$ , GPa	$\nu$	$\alpha_L$ , $K^{-1}$	$\rho$ , $kg/m^3$
SiO <sub>2</sub> (silica glass), [Comsol]	73.1	0.17	$0.55 \cdot 10^{-6}$	2203
SiO <sub>2</sub> dopée B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , [Schreiber_2005]	72	0.17	$1 \cdot 10^{-6}$	2230
SAL (mesuré)	110.7	0.282	$5.32 \cdot 10^{-6}$	3347

### Présentation du Module optique de simulation

Le module « Ondes Mode-Hybride Perpendiculaires (rfwv) » permet de simuler l'effet de la variation de la cartographie d'indice de réfraction de la fibre optique induit par une contrainte mécanique, et donc la variation d'indice effectif du mode propagé dans le cœur de la fibre optique en utilisant les coefficients élasto-optiques du matériaux. La contribution de l'effet élasto-optique peut être décomposée dans un système de coordonnées cylindriques selon les relations suivantes, [Liu\_1995] :

$$\begin{cases} n_x = n - B_1 \cdot \sigma_x - B_2 \cdot (\sigma_y + \sigma_z) \\ n_y = n - B_1 \cdot \sigma_y - B_2 \cdot (\sigma_x + \sigma_z) \\ n_z = n - B_1 \cdot \sigma_z - B_2 \cdot (\sigma_x + \sigma_y) \end{cases} \quad (II.16)$$

où  $n$  est l'indice de réflexion du matériau analysé,  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  sont les indices de réflexion du matériau dans un système de coordonnées cylindriques,  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  sont les composantes des contraintes,  $B_1$  et  $B_2$  sont les coefficients élasto-optiques pour les rayons ordinaires et extraordinaire.

Pour un verre de silice  $B_1$  et  $B_2$  valent respectivement  $4.2 \cdot 10^{-12}$  Pa et  $0.65 \cdot 10^{-12}$  Pa, [Schreiber\_2005]. Dans le cadre de cette étude, nous considérons que ces coefficients sont valables pour tous les matériaux étudiés.

Nous pouvons calculer la biréfringence de la fibre à partir des indices effectifs selon les axes  $x$  et  $y$  (équation (II.1)) en utilisant les valeurs propres :

$$-\lambda = i \cdot \beta = i \cdot \frac{2\pi n_{eff}}{1.55 \cdot 10^{-6}} \quad (II.17)$$

où  $\beta$  est la constante de propagation du mode optique guidé à la longueur d'onde de 1.55  $\mu m$ .

L'indice de réfraction de la gaine en silice à cette longueur d'onde est environ 1.442, [Schreiber\_2005]. Pour les autres composants, les indices de réfraction ont été déterminés expérimentalement en utilisant les profils d'indice des fibres mesurés par EXFO NR-9200 à 667.94 nm :

- le cœur de la fibre présente un indice de 1.4496 ;
- les SAPs à base de silice dopée B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent un indice de 1.4313 ;
- les SAPs à base de verre SAL présentent un indice de 1.4914.

Le logiciel COMSOL Multiphysics permet ainsi de calculer les états de contrainte et la biréfringence de notre fibre optique grâce à l'utilisation combinée des modules de simulation

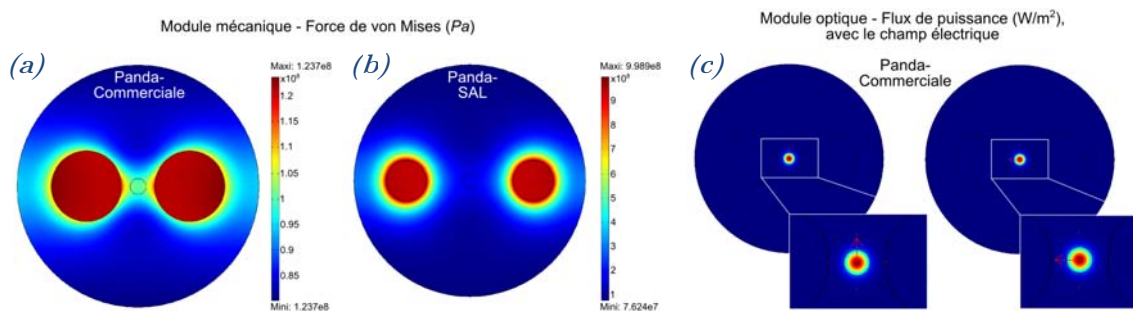
mécanique et optique et aux propriétés des matériaux. La suite de ces travaux consiste à mettre en œuvre ce modèle pour différentes géométries de fibres. Nous nous intéresserons en particulier à l'effet de la position et de la taille des SAPs sur l'état de contraintes générées dans le cœur. Cela permettra ensuite d'évaluer le guidage dans la fibre, de calculer sa biréfringence et finalement d'optimiser le design de notre capteur.

### Résultats et comparaisons avec les profils d'une fibre commerciale et SAL

Tout d'abord pour vérifier la faisabilité du programme de simulation, deux structures initiales ont été simulées. Les paramètres géométriques des fibres réelles Panda – Commerciale et Panda – SAL ont été présentés dans le [Tableau II.11](#).

Les contraintes créées par les SAPs au sein d'une fibre optique sont présentées par les forces de von Mises, déterminées pendant les simulations du module mécanique. La [Figure II.37 \(a, b\)](#) présente la distribution des forces de von Mises sur le profil des fibres. Les contraintes appliquées au niveau du cœur des fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL sont 0.01 GPa et 0.3 GPa respectivement.

Ces contraintes sont à l'origine de la différence d'indice effectif des modes  $LP_{01}^x$  et  $LP_{01}^y$  (montré avec le champ électrique - flèches rouges sur la [Figure II.37 \(c\)](#)). En réalisant une simulation avec le module optique, nous pouvons déterminer les indices effectifs pour les axes  $x$  et  $y$ , et donc la biréfringence des fibres.



**Figure II.37 :** Simulation de distribution des forces de von Mises sur le profil des fibres (a) Panda – Commerciale et (b) Panda – SAL. (c) Simulation des modes propagés au cœur de la fibre Panda – Commerciale (montrer les modes  $LP_{01}^x$  et  $LP_{01}^y$ ).

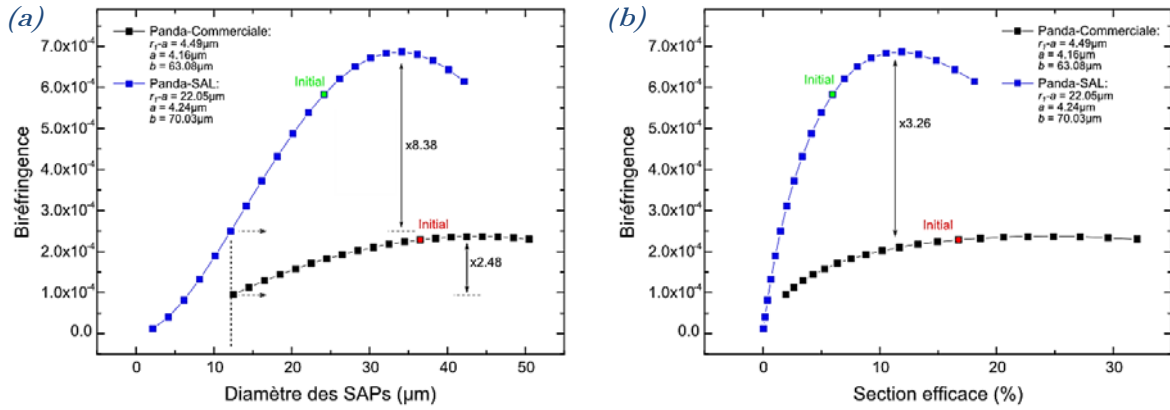
La biréfringence de la fibre Panda – Commerciale calculée par la simulation est  $2.29 \cdot 10^{-4}$ . Nous rappelons que la biréfringence mesurée expérimentalement est  $4.17 \cdot 10^{-4}$ . La fibre Panda – SAL présente une biréfringence simulée de  $5.83 \cdot 10^{-4}$  (mesurée  $3.19 \cdot 10^{-4}$ ). Ces différences sont acceptables puisque les biréfringences mesurées et simulées restent du même ordre de grandeur et que nous envisageons d'étudier l'évolution de la biréfringence en fonction des paramètres des SAPs. Il faut cependant noter que contrairement aux mesures, la fibre Panda – SAL a une biréfringence supérieure à celle de la fibre Panda – Commerciale, ce qui s'explique certainement par des imprécisions sur les

paramètres des matériaux considérés pour les simulations. Suite à ces premiers tests à partir de fibres réelles qui ont permis de valider la méthode de simulation, nous nous sommes par la suite intéressés à l'évolution de la biréfringence en fonction de la taille (la section efficace) et de la position des SAPs pour la fibre Panda – SAL en comparaison avec la fibre Panda – Commerciale.

## 6.2. Etude de l'influence de la taille des zones de contraintes sur la biréfringence

Pour étudier l'effet de la taille des SAPs (section efficace) sur la biréfringence, nous avons utilisé la géométrie initiale des fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL. Les paramètres suivants ont été fixés comme des constantes : le rayon de la fibre ( $b$ ), le rayon du cœur ( $a$ ), et la distance entre le cœur et les SAPs ( $r_1 - a$ ). Seule la taille des SAPs a été modifiée.

La **Figure II.38 (a)** présente l'évolution de la biréfringence en fonction du diamètre des SAPs pour les deux fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL. L'augmentation du diamètre des SAPs entraîne une augmentation de la biréfringence, qui passe par un maximum avant de décroître pour les deux fibres. La biréfringence maximale pour les fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL peut être respectivement  $\sim 2.5$  fois et  $\sim 8.4$  fois plus élevée que pour la géométrie initiale. En recalculant le rapport du diamètre des SAPs par la section efficace des fibres (**Figure II.38 (b)**), on remarque que, à section efficace identique ( $\sim 11.8$  %), la biréfringence de la fibre Panda – SAL est  $\sim 3.3$  fois plus grande que celle de la fibre Panda – Commerciale.

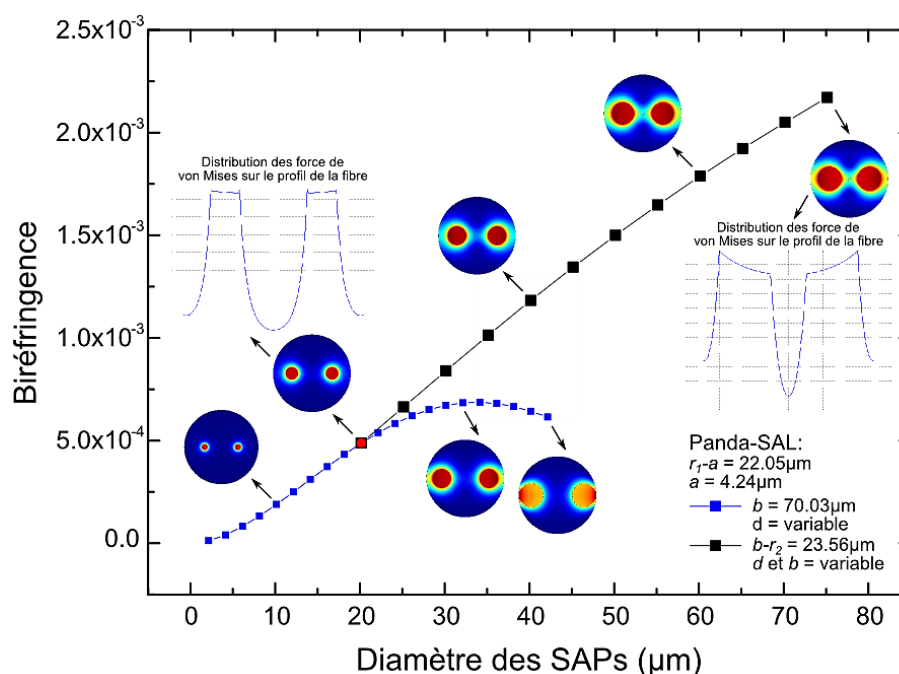


**Figure II.38 :** Evolution de la biréfringence des fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL en fonction (a) de la taille des SAPs et (b) de la section efficace.

Le profile en cloche des courbes peut s'expliquer par la déformation du profil de contraintes induit dans la fibre par les SAPs. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons fixé la distance entre les SAPs et la gaine ( $b - r_2$ ) constante, tout en conservant le rayon du cœur et la distance entre le cœur et les SAPs ( $r_1 - a$ ) également constants. Les paramètres variables sont donc le diamètre des SAPs ( $d$ )

et le rayon de la fibre ( $b$ ). La **Figure II.39** présente l'évolution de la biréfringence en fonction de diamètre des SAPs pour la fibre Panda – SAL avec les images et les profils de distribution des forces de von Mises. En approchant les SAPs du bord de la fibre les contraintes se déplacent vers l'interface extérieure des SAPs et se concentrent près de la gaine, à l'opposé du cœur. A l'inverse lorsque l'on fait varier en même temps la taille des SAPs et la gaine de la fibre, tout en fixant les distances entre le bord des SAPs et la gaine ( $b-r_2$ ), on constate que la biréfringence augmente *quasi* linéairement avec le diamètre des SAPs.

Il est donc possible d'augmenter la biréfringence de la fibre Panda – SAL en augmentant la taille des SAPs. De plus, si l'on maintien une distance suffisante entre les SAPs et la gaine, il peut être possible de limiter les effets de concentration de contraintes à l'interface extérieures SAP / gaine et ainsi d'accéder à des valeurs de biréfringences plus élevées.



**Figure II.39 :** Evolution de la biréfringence de fibre Panda – SAL en fonction du diamètre des SAPs avec les images et des profils de distribution des forces de von Mises.

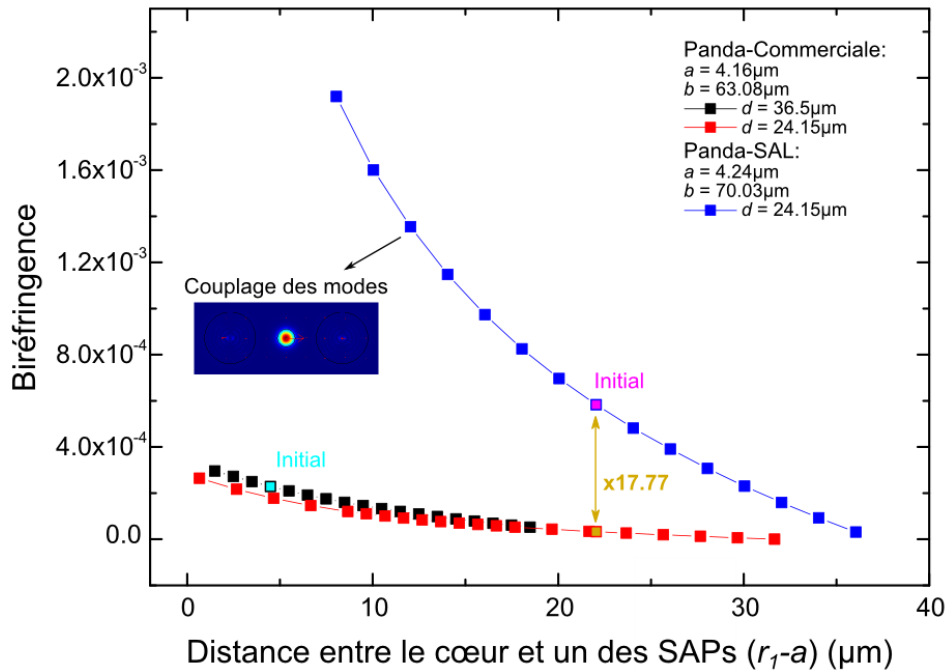
### 6.3. Etude de l'influence de la position des zones de contraintes sur la biréfringence

Pour étudier l'effet du positionnement des SAPs sur la biréfringence, nous avons repris la géométrie initiale des fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL. Les paramètres suivants ont été fixés comme constants : le rayon de la fibre ( $b$ ), le rayon du cœur ( $a$ ), et le diamètre des SAPs ( $d$ ). Seul le positionnement des SAPs par rapport au cœur a été modulé ( $r_1-a$ ).

La **Figure II.40** présente l'évolution de la biréfringence en fonction du positionnement des SAPs pour les deux fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL. Trois cas ont été étudiés :

- L'effet du changement de la position des SAPs sur la biréfringence pour le diamètre des SAPs de la fibre Panda – Commerciale ;
- L'effet du changement de position des SAPs sur la biréfringence pour le diamètre des SAPs de la fibre Panda – SAL ;
- L'effet du changement de position des SAPs sur la biréfringence de la fibre Panda – Commerciale avec des diamètres de SAPs identiques à ceux de la fibre Panda – SAL initiale.

Pour les trois cas étudiés la biréfringence augmente avec le rapprochement des SAPs vers le cœur des fibres. Pour la fibre Panda – SAL l'augmentation de la biréfringence est  $\sim 4$  fois plus rapide que pour les fibres Panda – Commerciale. Cependant, un positionnement des SAPs en verre SAL trop proche du cœur peut créer un couplage de mode entre ces deux éléments. Cela a été observé en approchant des SAPs près cœur de la fibre Panda – SAL, à partir de  $12\ \mu\text{m}$ . Nous rappelons aussi que pour la fibre Panda – Commerciale le couplage des modes n'existe pas du fait que l'indice de réflexion des SAPs (silice dopée bore) est beaucoup plus bas que celui du cœur de la fibre. La fibre Panda – Commerciale avec la même taille de SAPs et la même distance entre cœur / SAPs présente une biréfringence  $\sim 18$  fois plus faible que dans la fibre Panda – SAL.



**Figure II.40 :** Evolution de la biréfringence des fibres Panda – Commerciale et Panda – SAL en fonction de la distance entre le cœur et un des SAPs.

## Conclusions

Dans cette partie nous avons démontrés par le biais de simulations numériques l'effet de la taille et du positionnement des SAPs sur la biréfringence de la fibre Panda – SAL en faisant la comparaison avec la fibre Panda – Commerciale. Lorsque la taille des SAPs augmente, la biréfringence augmente de manière identique pour les deux fibres et passe par un maximum, ce qui s'explique par la distribution des contraintes au sein de la fibre. Pour une surface efficace donnée, la biréfringence de la fibre Panda – SAL est  $\sim 3$  fois plus grande que celle de la fibre Panda – Commerciale. En rapprochant les SAPs du cœur la biréfringence de la fibre Panda – SAL augment spontanément. La fibre Panda – Commerciale avec la même taille des SAPs et la même distance cœur – SAPs que la fibre Panda – SAL présente une biréfringence  $\sim 18$  fois plus faible.

Par cette étude, nous avons démontré l'efficacité du verre SAL pour créer des zones des contraintes au sein d'une fibre Panda. Nous avons également démontré qu'il est possible d'accroître significativement la biréfringence de la fibre en optimisant la géométrie de la fibre précisément par rapport à la matrice vitreuse employée et aux applications visées.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons conçu et fabriqué des fibres optiques à maintien polarisation dont les zones de contraintes étaient composées d'une matrice vitreuse ayant un indice de réfraction très supérieur à celui de la gaine en silice (avec une différence d'indice maximale de  $+9.14 \cdot 10^{-2}$ ) et un coefficient d'absorption important. Les propriétés optiques des fibres optiques fabriquées sont bonnes et permettent de réaliser des FLMS de grandes qualités. Bien que nous n'ayons pas cherché à réduire le niveau de pertes lors des phases de fabrications, l'atténuation linéique des fibres Panda – SAL et Panda – SALC est inférieure à 60 dB/km et 157 dB/km, respectivement. Il faut noter que l'atténuation linéique de la fibre Panda – Air est de 30 dB/km. Cette fibre n'étant pas composée d'un matériau absorbant, il devrait être possible de réduire l'atténuation linéique à un niveau inférieur à 1 dB/km, en incluant des phases de nettoyages pendant la fabrication des fibres optiques. Ce qui devrait également permettre de réduire l'atténuation des fibres Panda – SAL et Panda – SALC. Le niveau de biréfringence obtenu ainsi que les performances de la fibre Panda – SAL dans une configuration de capteur sont proches de celles d'une fibre commerciale. Ces résultats valident notre approche d'autant plus que comme nous l'avons montré la taille et la position des SAPs peut être optimisée pour augmenter significativement les performances de ces fibres dans une configuration de capteur FLM. Il semblerait que la fibre Panda – SAL présente une sensibilité supérieure aux courbures que la fibre commerciale. Des mesures

complémentaires sont néanmoins à réaliser pour conclure et accentuer encore cette sensibilité. Ces travaux originaux ouvrent la voie à l'emploi d'autres matrices vitreuses ayant des propriétés spécifique hors du domaine de l'optique. Nous pouvons par exemple envisager d'utiliser des matériaux vitrocéramiques ou céramiques pour constituer les zones de contraintes et ainsi exploiter leur fort module d'Young (rigidité) pour modifier la sensibilité de ces capteurs aux courbures et torsions.



# Bibliographie

- [*Auguste\_2010*] J. L. Auguste, G. Humbert, S. Leparmentier, S. Rougier, J. Sun, J. M. Blondy, K. Schuster, D. Litzendorf, D. R. Neuville, « Développements autour des fibres optiques multimatériaux », Journée Nationales d'Optique Guidée, 2010.
- [*Auguste\_2014*] J. L. Auguste, G. Humbert, S. Leparmentier, M. Kudinova, P. O. Martin, G. Delaizir, K. Schuster, D. Litzendorf, « Modified Powder-in-Tube Technique based on the consolidation processing of powder materials for fabricating specialty optical fibers », *Materials*, 7, p. 6045-6063, 2014.
- [*Campbell\_1989*] M. Campbell, G. Zheng, A. S. Holmes-Smith, P.A. Wallace, « A frequency-modulated continuous wave birefringent fiber-optic strain sensor based on a Sagnac ring configuration », *Meas. Sci. Technol.*, 10 (3), p. 218-224, 1999.
- [*Chahadih\_2012*] A. Chahadih, H. E. Hamzaoui, O. Cristini, L. Bigot, R. Bernard, C. Kinowski, M. Bouazaoui, B. Capoen, « H<sub>2</sub>-induced copper and silver nanoparticle precipitation inside sol-gel silica optical fiber preforms », *Nanoscale Research Letters*, 7, p. 487 (6), 2012.
- [*Comsol*] La bibliothèque de COMSOL Multiphysics (3.5a).
- [*Coviello\_2009*] G. Coveillo, V. Finazzi, J. Villatoro, V. Pruneri, « Thermally stabilized PCF-based sensor for temperature measurements up to 1000°C », *Opt. Express*, 17 (24), p. 21551-21559, 2009.
- [*Cui\_2012*] Y. Cui, P. P. Shum, D. J. J. Hu, G. Wang, G. Humbert, X. Q. Dinh, « Temperature sensor by using selectively filled photonic crystal fiber Sagnac interferometer », *IEEE Photonics Journal*, 4 (5), p. 1801-1808, 2012.
- [*De La Rosa\_1997*] E. De La Rosa, L. A. Zenteno, A. N. Starodumov, D. Monzon, « All-fiber absolute temperature sensor using an unbalanced high-birefringence Sagnac loop », *Opt. Lett.*, 22 (7), p. 481-483, 1997.
- [*Folkenberg\_2004*] J. R. Folkenberg, M. D. Nielsen, N. A. Mortensen, C. Jakobsen, H. R. Simonsen, « Polarization maintaining large mode area photonic crystal fiber », *Opt. Express*, 12 (5), p. 956-960, 2004.
- [*Frazao\_2006*] O. Frazao, L. M. Marques, S. Santos, J. M. Baptista, J. L. Santos, « Simultaneous measurement for strain and temperature based on a long-period grating combined with a high-birefringence fiber loop mirror », *IEEE Photonics Technology Letters*, 18 (22), p. 2407-2409, 2006.
- [*Frazao\_2007,a*] O. Frazao, J. M. Baptista, J. L. Santos, « Recent Advances in high-birefringence fiber loop mirror sensors », *Sensors*, 7, p. 2970-2983, 2007.
- [*Frazao\_2007,b*] O. Frazao, J. L. Santos, J. M. Baptista, « Strain and temperature discrimination using concatenated high-birefringence fiber loop mirrors », *IEEE Photonics Technology Letters*, 19 (16), p. 1260-1262, 2007.

- [Fujikura\_2014] [http://www.fujikura.co.jp/eng/products/tele/o\\_device/data/16pnb04.pdf](http://www.fujikura.co.jp/eng/products/tele/o_device/data/16pnb04.pdf).
- [Hao\_2015] X. Hao, Z. Tong, W. Zhang, Y. Cao, « A fiber laser temperature sensor based on SMF core-offset structure », *Opt. Communications*, 335, p. 78-81, 2015.
- [Hill\_1978] K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson, B. S. Kawasaki, « Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication », *Appl. Phys. Lett.*, 32 (10), p. 647-649, 1978.
- [Hill\_1997] K. O. Hill, G. Meltz, « Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview », *J. Lightwave Technology*, 15 (8), p. 1263-1276, 1997.
- [Jen\_1986] C. K. Jen, A. Safaaijazi, G. W. Farnell, « Leaky modes in weakly guiding fiber acoustic-guides », *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 33 (6), p. 634-643, 1986.
- [Knight\_1996] J. C. Knight, T. A. Birks, P. S. Russell, D. M. Atkin, « All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding », *Opt. Lett.*, 21 (19), p. 1547-1549, 1996.
- [Kobelke\_2009] J. Kobelke, K. Schuster, D. Litzkendorf, A. Schwuchow, J. Kirchof, H. Bartelt, V. Tombelaine, P. Leproux, V. Couderc, A. Labruyere, « Microstructured fibers with high lanthanum oxide glass core for nonlinear applications », *Proc. SPIE 7357, Photonic Crystal Fibers III*, 735702, 12 pages, 2009.
- [Leparmentier\_2010] S. Leparmentier, « Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre / silice ou verre / air / silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres », *Manuscrit de thèse, Université de Limoges*, 221 pages, 2010.
- [Lim\_2010] K.S. Lim, C. H. Pua, S. W. Harun, H. Ahmad, « Temperature-sensitive dual-segment polarization maintain fiber Sagnac loop mirror », *Opt. Laser Technology*, 42, p. 377-381, 2010.
- [Lin\_2007] A. Lin, B. H. Kim, D. S. Moon, Y. Chung, W. T. Han, « Cu<sup>2+</sup>-doped germanium-silicate glass fiber with high resonant nonlinearity », *Opt. Express*, 15 (7), p. 3665-3672, 2007.
- [Litzkendorf\_2012] D. Litzkendorf, S. Grimm, K. Schuster, J. Kobelke, A. Schwuchow, A. Ludwig, J. Kirchhof, M. Leich, A. Schwuchow, J. Dellith, « Study of lanthanum aluminum silicate glasses for passive and active optical fibers », *Int. J. Appl. Glass Science*, 3 (4), p. 321-331, 2012.
- [Liu\_1995] Y. A. Liu, B. M. A. Rahman, K. T. V. Grattan, « Analysis of the birefringence properties of optical fibers made by a preform deformation technique », *J. Lightwave Technology*, 13 (2), p. 142-147, 1995.
- [Liu\_2005] Y. Liu, B. Liu, X. Feng, W. Zhang, G. Zhou, S. Yuan, G. Kai, X. Dong, « High-birefringence fiber loop mirrors and their applications as sensors », *Appl. Opt.*, 44 (12), p. 2382-2390, 2005.
- [Mescia\_2014] L. Mescia, F. Prudeniano, « Advances on optical fiber sensors », *Fibers*, 2, p. 1-23, 2014.
- [Mortimore\_1988] D. B. Mortimore, « Fiber Loop Reflectors », *J. Lightwave Technology*, 6 (7), p. 1217-1224, 1988.

- [Passos\_2013] D. J. Passos, M. J. Marques, O. Frazao, « High-birefringence fiber loop mirror sensor using a WDM fused fiber coupler », *Opt. Lett.*, 38 (5), p. 2927-2929, 2013.
- [Qian\_2012] W. Qian, C. L. Zhao, S. He, X. Dong, S. Zhang, Z. Zhang, S. Jin, J. Gui, H. Wei, « High-sensitivity temperature sensor based on an alcohol-filled photonic crystal fiber loop mirror », *Opt. Lett.*, 36 (9), p. 1548-1550, 2011.
- [Ramakrishnan\_2011] M. Ramakrishnan, G. Rajan, Y. Semenova, P. Lesiak, A. Domanski, T. Wolinski, A. Boczkowska, G. Farrell, « The influence of thermal expansion of a composite material on embedded polarimetric sensors », *Smart Materials and Structures*, 20 (12), p. 125002-125008, 2011.
- [Rugeland\_2012] P. Rugeland, W. Margulis, « Revisiting twin-core fiber sensors for high-temperature measurements », *Appl. Opt.*, 51 (25), p. 6227-6232, 2012.
- [Sakka\_1971] S. Sakka, J. D. Mackenzie, « Relation between apparent glass transition temperature and liquidus temperature for inorganic glass », *J. Non-Cryst. Solids*, 6, p. 145-162, 1971.
- [Satkiewicz-Barabach\_2011] G. Statkiewics-Barabach, J. P. Carvalho, O. Frazao, J. Olszewski, P. Mergo, J. L. Santos, W. Urbanczyk, « Intermodal interferometer for strain and temperature sensing fabricated in birefringent boron doped microstructured fiber », *Appl. Opt.*, 50 (21), p. 3742-3749, 2011.
- [Scholze\_1980] H. Scholze, « Le verre. Nature, structure et propriétés », 2<sup>ème</sup> Ed., Institut du verre, Paris, 364 pages, 1980.
- [Schreiber\_2005] T. Schreiber, H. Schultz, O. Schmidt, F. Roser, J. Limpert, A. Tunnermann, « Stress-induced birefringence in large-mode-area micro-structured optical fibers », *Opt. Express*, 13 (10), p. 3637-3646, 2005.
- [Schuster\_2007] K. Schuster, J. Kobelke, S. Grimm, A. Schwuchow, J. Kirchhof, H. Bartelt, A. Gebhardt, P. Leproux, V. Couderc, W. Urbanczyk, « Microstructured fibers with highly nonlinear materials », *Opt. Quant. Electron.*, 39 (12), p. 1057-1069, 2007.
- [Starodumov\_1997] A. N. Starodumov, L.A. Zenteno, D. Monzon, E. De La Rosa, « Fiber Sagnac interferometer temperature sensor », *Appl. Phys. Lett.*, 70 (19), p. 19-21, 1997.
- [Sun\_2007] G. Sun, D. S. Moon, Y. Chung, « Simultaneous temperature and strain measurement using two types of high-birefringence fibers in Sagnac loop mirror », *IEEE Photonics Technology Letters*, 19 (24), p. 2027-2029, 2007.
- [Tang\_2014] H. Tang, J. Zhu, H. Yin, R. Wang, B. Yu, « Optical fiber refractometer based on etched-stress applying parts Panda fiber », *IEEE Photonics Technology Letters*, 26 (13), p. 1356-1359, 2014.
- [Tombelaine\_2009] V. Tombelaine, A. Labruyère, J. Kobelk, K. Schuster, V. Reichel, P. Leproux, V. Couderc, R. Jamier, H. Bartelt, « Nonlinear photonic crystal fiber with a structured multi-component glass core for four-wave mixing and supercontinuum generation », *Opt. Express*, 17 (18), p. 15392-15401, 2009.
- [Wang\_2013] T. Wang, L. Y. Shao, J. Canning, K. Cook, « Temperature and strain characterization of regenerated gratings », *Opt. Lett.*, 38 (3), p. 247-249, 2013.

- [Weber\_2002] M. J. Weber, « Handbook of optical materials », CRC Press, 536 pages, 2002.
- [Yan\_2011] C. Yan, E. Rerraris, D. Reynaerts, « A pressure mapping device with Bragg grating sensors inscribed in bow-tie fibers », IEEE Conference Sensors, p. 394-397, 2011.
- [Yu\_2000] Y. Yu, H. Tam, W. Chung, M. S. Demokan, « Fiber Bragg grating sensor for simultaneous measurement of displacement and temperature », Opt. Lett., 25 (16), p. 1141-1143, 2000.
- [Zhang\_2011] J. Zhang, X. Qiao, T. Guo, Y. Weng, R. Wang, Y. Ma, Q. Rong, M. Hu, Z. Feng, « Highly sensitive temperature sensors using Panda Fiber Sagnac interferometer », J. Lightwave Technology, 29 (24), p. 3640-3644, 2011.
- [Zhao\_2009] C. L. Zhao, J. Zhao, W. Jin, J. Ju, L. Cheng, X. Huang, « Simultaneous strain and temperature measurement using a highly birefringence fiber loop mirror and long-period grading written in a photonic crystal fiber », Opt. Communications, 282, p. 4077-4080, 2009.
- [Zhou\_2008] D. P. Zhou, L. Wei, W. K. Liu, J. W. Y. Lit, « Simultaneous measurement of strain and temperature based on a fiber Bragg grading combined with a high-birefringence fiber loop mirror », Opt. Communications, 281, p. 4640-4643, 2008.
- [Zhu\_2012] T. Zhu, D. Wu, M. Liu, D. W. Duan, « In-line fiber optical interferometric sensors in single-mode fibers », Sensors, 12, p. 10430-10449, 2012.



# Développement d'une matrice vitreuse $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$

---

## Sommaire

---

<b>1. Matrice vitreuse <math>\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2</math>.....</b>	<b>111</b>
1.1. Coefficient thermo-optique du matériau.....	113
1.2. Effet Raman dans les fibres optiques contenant du phosphore .....	114
<b>2. Etude de faisabilité d'un verre SPG et d'une fibre optique à cœur de ce matériau.....</b>	<b>115</b>
2.1. Synthèse et caractérisation du matériau .....	115
2.2. Fabrication de la préforme et de la fibre optique.....	119
2.3. Caractérisation de la fibre optique .....	120
<b>3. Optimisations du protocole de synthèse et de la composition.....</b>	<b>124</b>
3.1. Etude du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ .....	124
3.2. Points retenus pour l'optimisation du protocole de synthèse .....	128
<b>4. Etude des verres SPG incluant 10 et 20 % de phosphore.....</b>	<b>131</b>
4.1. Fabrication des verres SPG_10P et SPG_20P.....	131
4.2. Caractérisation des verres SPG_10P et SPG_20P .....	132
<b>Conclusion et perspective.....</b>	<b>135</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>137</b>



Jusqu'à présent les verres utilisés, comme le verre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  utilisé lors du chapitre précédent, avaient été conçus et étudiés en dehors d'Xlim. Dans le cas de ce dernier, il est issu des travaux du laboratoire IPHT à Jena en Allemagne. Il s'agit donc dans ce chapitre et dans cette partie de mon travail de thèse, de concevoir une matrice vitreuse originale du point de vu des performances attendues, et de définir ainsi la meilleure composition, qui se trouve être le meilleur compromis entre faisabilité, transparence, capacité à être fibrée, etc. Pour ce faire, il sera nécessaire de définir et d'optimiser l'ensemble du protocole de synthèse du matériau retenu afin que celui-ci ne soit pas générateur de pertes optiques dans la fibre finale. Après une réflexion sur les compositions potentiellement pertinente, notre choix s'est porté sur la matrice vitreuse  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  intéressante pour des applications dans les domaines des capteurs (du fait de son insensibilité aux variations de température) et des lasers et amplificateurs (grâce au décalage Raman). La matrice elle-même n'a jamais été fabriquée par Melt – Quenching, c'est pourquoi ce chapitre commencera par l'étude de faisabilité de fabrication du verre par ce procédé. Nous discuterons ensuite de la fabrication d'une fibre optique multimatériaux obtenue en utilisant le procédé MPIT et présenterons les résultats de ses caractérisations. Dans un second temps, nous présenterons l'étude du système ternaire du verre  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  et l'optimisation du protocole de synthèse de ces verres. Enfin, deux verres seront fabriqués et caractérisés selon les protocoles optimisés proposées au cours du chapitre. Ces deux verres feront l'objet de caractérisation matériaux et optique.

## 1. Matrice vitreuse $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$

La matrice vitreuse que l'on souhaite étudier et synthétiser par Melt – Quenching (MQ) dans ce chapitre contient les oxydes de silicium, de phosphore et de germanium. Les composants pour former le verre  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  (SPG) ont été choisis pour leurs propriétés originales et exceptionnelles :

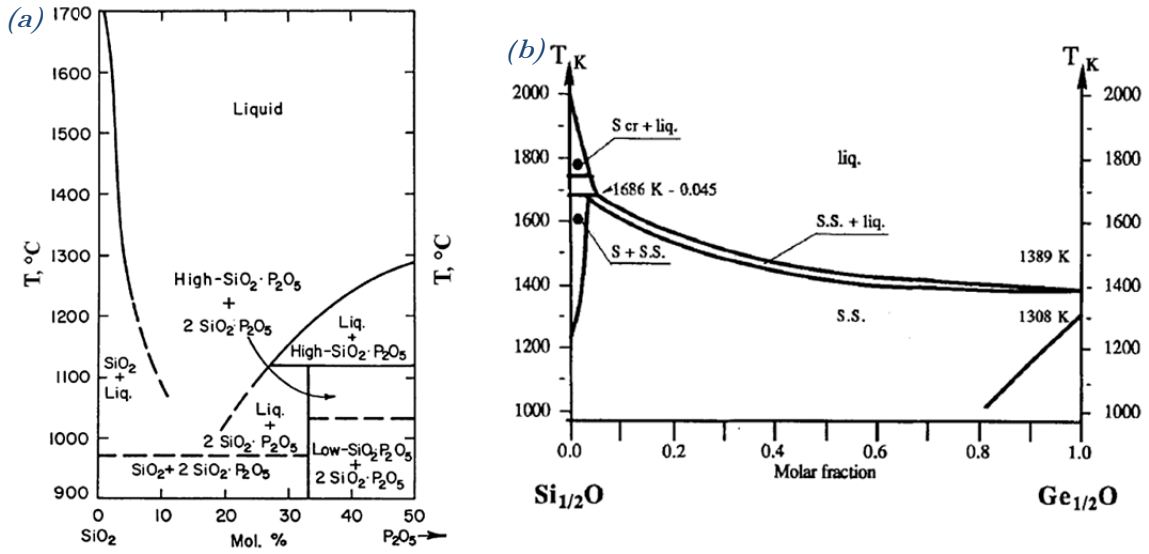
- La silice vitreuse est la matrice la plus connue et la plus utilisée dans le domaine des fibres optiques, du fait de ses propriétés structurale, thermomécanique et optique.
- L'oxyde de germanium :
  - augmente l'indice de réfraction de la matrice de silice [*Sakaguchi\_1997*], ce qui permet au cœur de la fibre de guider la lumière ;
  - baisse la température de transition vitreuse du verre [*Birtch\_2006*], mais la synthèse d'une composition binaire avec la silice reste inaccessible par MQ ( $T_{\text{synthèse}} > 1700^\circ\text{C}$ ).
- L'oxyde de phosphore a :



- une influence sur les températures caractéristiques du verre, notamment, il baisse sa température de fusion, [Xiao\_2011] ;
- des propriétés non-linéaires (large décalage Raman, [Bubnov\_2004]) pour l'application dans les lasers à fibre et les amplificateurs, et un coefficient thermo-optique fortement négatif [Lee\_2006] (ce qui permet de réduire la sensibilité de la fibre à la température).

Nous nous sommes tout d'abord attachés à exploiter les propriétés thermo-optiques et non linéaires de l'oxyde de phosphore dans une matrice de silice vitreuse. Les diagrammes binaires  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  sont présentés sur la **Figure III.1 (a)**, [Tien\_1962] et la **Figure III.1 (b)**, [Kracek\_1930], respectivement. On peut y voir qu'il est en théorie possible de synthétiser un verre contenant, par exemple, environ  $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{P}_2\text{O}_5$  (% mol.) à une température de l'ordre  $1100^\circ\text{C}$ . Cependant nous savons qu'expérimentalement le phosphore tend à se vaporiser bien avant de pouvoir réagir avec la silice, ce qui rend ce type de synthèse impossible à réaliser par MQ. Pour pallier ce problème, nous avons ajouté du  $\text{GeO}_2$ , qui a pour effet de baisser la température de fusion du mélange de précurseurs.

On peut voir sur le diagramme binaire  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  que, comme dans le cas du système binaire  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , les systèmes avec un fort pourcentage de  $\text{SiO}_2$  sont très difficile à fondre. Par exemple la composition d'environ  $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{GeO}_2$ , (% mol.) ne fond pas avant  $1800^\circ\text{C}$ .



**Figure III.1 :** Les diagrammes de phase des systèmes binaires (a)  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , [Tien\_1962] et (b)  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ , [Kracek\_1930].

La solution que nous avons sélectionné consiste à développer un verre appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  ayant un fort dopage en phosphore et germanium (inaccessible par MVCD) par la méthode MQ.

Dans la littérature, il n'existe pas d'études sur la matrice vitreuse SPG fabriquée par MQ. Nous avons retrouvé uniquement des systèmes qui contiennent deux des composants recherchés parmi plusieurs autres. Souvent la matrice vitreuse est complétée par des alcalins et alcalino-terreux, ce qui permet d'abaisser la température de synthèse du verre. Mais leur présence dans le verre est néfastes pour la qualité du guidage d'une fibre optique et ne nous convient pas. On peut citer comme exemple les systèmes suivants : CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Yang\_2012], SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO [Stoch\_2001], Na<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [Andersson\_1992], SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-MgO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [Xiao\_2011]. En parallèle, la matrice SPG est connue dans le domaine des fibres optiques [Kawachi\_1981]. Ces fibres sont fabriquées à partir de préformes faites par MCVD [MacChesney\_1974], méthode ne permettant pas d'atteindre des niveaux de dopages très élevés. Souvent, les fibres fabriquées par MCVD ne contiennent pas plus de  $\sim 1.85$  % mol. de germanium et  $\sim 0.8$  % mol. de phosphore, [Blanc\_2011]. En utilisant le procédé MPIT développé à Xlim [Leparentier\_2010], nous pouvons fortement augmenter le pourcentage de dopage dans le matériau initiale (en passant par la fabrication d'un verre) et donc dans les fibres optiques finale. C'est cet avantage que nous souhaitons exploiter ici pour essayer de repousser les limites en dopage phosphore possible dans une fibre optique.

### 1.1. Coefficient thermo-optique du matériau

Les fibres optiques présentent plusieurs caractéristiques mesurables (telles que leur indice de réfraction ou la phase du mode qu'elles propagent) qui varient par exemple en fonction de la température. Typiquement, Danguy a montré que la phase du mode propagé au sein d'une fibre SMF 28 peut varier de  $7.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Danguy\_2005]. De la même manière, l'indice de réfraction du matériau de cœur de la fibre est susceptible d'évoluer avec la température de  $10^{-3}$  à  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [Ghosh\_1998]. Cette sensibilité des fibres optiques vis-à-vis de la température peut déformer le signal propagé (notamment, du capteur à la fibre optique) et doit être pris en compte suivant l'application visée.

Le coefficient reliant l'indice de réfraction à la température est appelé coefficient thermo-optique, et est souvent noté  $dn/dT$ , où  $dn$  est la variation d'indice de réfraction du matériau sous un changement de la température  $dT$ . Quelques valeurs de coefficient thermo-optique pour différents matériaux inorganiques sont présentées dans le [Tableau III.1](#).

**Tableau III.1** : Coefficient thermo-optique des différents matériaux inorganiques.

	$dn/dT, \text{ K}^{-1}$
SiO <sub>2</sub>	$10.5 \cdot 10^{-6}$ , [Weber_2002]
GeO <sub>2</sub>	$19.4 \cdot 10^{-6}$ , [Farroni_2005]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$12.6 \cdot 10^{-6}$ , [Weber_2002]
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$-92.2 \cdot 10^{-6}$ , [Lee_2006]
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$-30 \cdot 10^{-6}$ , [Farroni_2005]

On trouve dans la littérature des exemples de fibres optiques ayant un coefficient thermo-optique moyen nul grâce à l'ajout de dopants [Farroni\_2005]. Ce type de fibres présente de nombreux avantages comme la réduction des instabilités modales d'ordre élevé [Ballato\_2014] et peuvent être utilisées dans le domaine des capteurs en tant que fibre à la fois sensible à l'allongement et insensible aux variations de température du milieu.

Comme le montre [Tableau III.1](#), les valeurs de coefficients thermo-optiques sont relativement faibles. Une méthode interférométrique suffisamment précise pour les mesurer est décrite ici [Lee\_2006], le coefficient thermo-optique ( $dn/dT$ , K<sup>-1</sup>) peut alors être déterminé comme [Ghosh\_1998] :

$$\frac{dn}{dT} = \left( \frac{\lambda}{2 \cdot L_c \cdot \Delta T} \right) - n \cdot \alpha \quad (III.1)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de travail (nm),  $L_c$  est la longueur traversée dans le matériau (m),  $\Delta T$  est la différence de température entre deux maximum ou minimum d'une frange interférométrique,  $n$  est l'indice de réfraction du matériau et  $\alpha_L$  son coefficient de dilatation thermique linéaire (K<sup>-1</sup>).

## 1.2. Effet Raman dans les fibres optiques contenant du phosphore

L'effet Raman correspond à la diffusion inélastique de lumière par les molécules, c'est-à-dire à la diffusion impliquant un échange d'énergie lumière-matière. La lumière peut être diffusée de manière élastique (diffusion Rayleigh) ou inélastique. Dans ce second cas, l'énergie des photons est absorbée par les liaisons chimiques sous la forme de vibrations, puis est réémise sous la forme de photons Stokes et anti-Stokes d'énergie  $E \pm E_{\text{vibrationnelle}}$ .

Les raies Stokes et anti-Stokes présentent un intérêt dans les domaines des lasers et amplificateurs puisqu'elles permettent de décaler la longueur d'onde d'excitation. Le décalage Raman présenté par le phosphore est beaucoup plus important que celui de la silice, ce qui offre de nouvelles possibilités dans ce domaine [Shibata\_1981]. On trouve dans la littérature quelques exemples de fibres optiques utilisant l'effet Raman du phosphore [Suzuki\_1988], [Tsujioka\_2005]. A titre d'exemple, Bubnov a proposé des fibres optiques fabriquées par MCVD à partir du système SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et intégrant jusqu'à 13 % mol. de phosphore [Bubnov\_2000].

Dans le cadre de ce travail, on se propose de synthétiser des verres appartenant au système SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GeO<sub>2</sub> par MQ et intégrant une quantité importante de phosphore (au-delà de ce qui est classiquement possible en MCVD). Cette étude originale pour laquelle nous venons de démontrer le potentiel apporté par le verre SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GeO<sub>2</sub> trouvera ses applications futures dans le domaine des fibres optiques (capteurs et lasers entre autres). Ces verres seront ensuite utilisés dans la fabrication de fibres optiques par le procédé MPIT.

## 2. Etude de faisabilité d'un verre SPG et d'une fibre optique à cœur de ce matériau

Afin de pouvoir explorer les performances du système vitreux SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-GeO<sub>2</sub> (SPG), nous nous sommes intéressés dans un premier temps à évaluer la faisabilité de ce type de verre par Melt – Quenching, ce système ternaire n'ayant jamais été fabriqué à notre connaissance. La seconde phase de cette étude a consisté à transposer ce matériau au sein d'une fibre optique via le procédé MPIT, et d'en évaluer les performances en terme de guidage. En effet un verre peut avoir un potentiel fort mais malgré tout ne pas pouvoir être utilisé sous forme de fibre optique car ne guidant pas la lumière dans le domaine spectral envisagé [Kudinova\_2013].

Le défi est de taille car a *contrario* du chapitre précédent, il va falloir ici développer une composition verrière inédite et réaliser une fibre optique guidant la lumière avant de pouvoir développer dans le futur une fibre bénéficiant de performances optique / mécanique exploitables dans le domaine des capteurs par exemple.

### 2.1. Synthèse et caractérisation du matériau

Les études sur la matrice vitreuse commencent par l'étude de faisabilité du verre massif par MQ et par sa caractérisation.

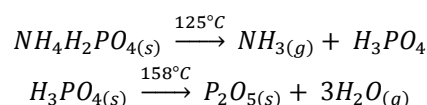
#### Synthèse

La composition retenue pour l'étude est la suivante : 70SiO<sub>2</sub>-25P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5GeO<sub>2</sub> (% mol). En effet, étant donné les coefficients thermo-optiques et les proportions de chaque composant, ce verre doit en théorie avoir un coefficient thermo-optique moyen proche de zéro, ce qui présente un intérêt dans le cadre d'une application dans le domaine des capteurs par exemple. Le verre est synthétisé en utilisant les précurseurs suivants : SiO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et GeO<sub>2</sub> avec les caractéristiques qui sont présentées dans le **Tableau III.2**. Le mélange a été homogénéisé dans un broyeur planétaire (Retsch PM 100) pendant 30 minutes à 450 tr/mn.

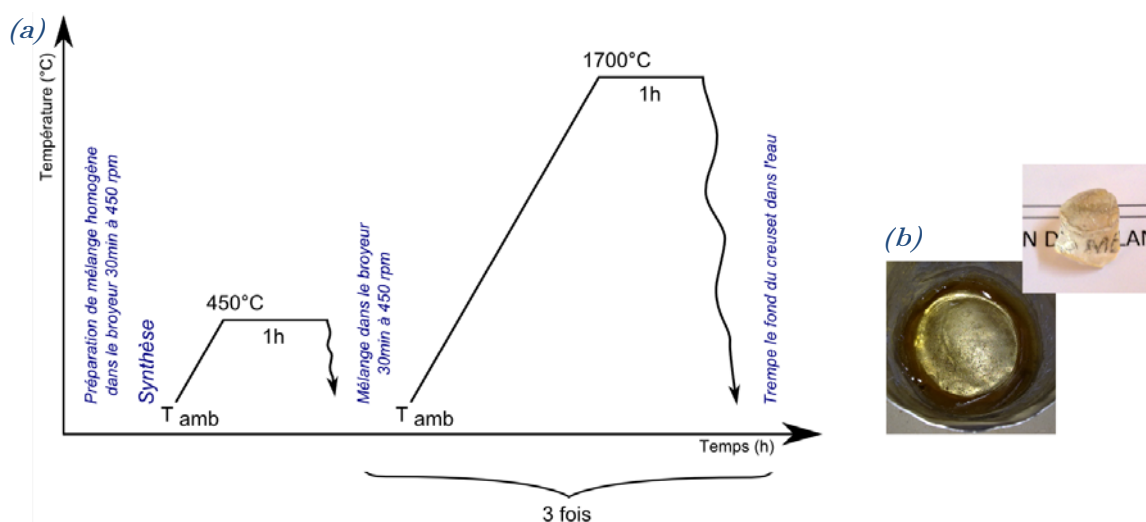
**Tableau III.2 :** Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la matrice SPG.

Caractéristique	SiO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	GeO <sub>2</sub>
Marque	Silitec Fibers SA	Sigma-Aldrich	Alfa Aesar
Pureté (%)	99.995	99.99	99.98
$T_{fusion}$ (°C)	~ 1750°C	340 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	1115

La **Figure III.2 (a)** présente le protocole choisi pour la synthèse du verre. Un mélange homogène de 50 g a été préparé dans le broyeur (Retsch PM 100), le verre a ensuite été synthétisé dans un creuset Pt + 2 % Rh placé dans un four tubulaire résistif (Carbolite 1800°C). La fusion du verre comporte deux paliers afin de minimiser les pertes par volatilisation de matières premières, notamment le  $P_2O_5$ . Le premier palier sert à faciliter l'évaporation de l'eau et de l'ammoniac libérés par le précurseur de  $P_2O_5$  :



La température du premier palier a volontairement été choisie plus élevée que nécessaire (450°C pendant 1 heure) afin de faciliter la réaction du  $P_2O_5$  avec le reste de la poudre et enlever les impuretés éventuelles. Le deuxième palier à 1700°C pendant 1 heure sert à fondre le verre. Pour la trempe, le fond du creuset est plongé dans l'eau. Pour homogénéiser le verre le traitement thermique à 1700°C a été réitéré 3 fois avec un broyage entre chaque pallier. Le verre obtenu est transparent, légèrement coloré en jaune et ne contient pas de bulles (**Figure III.2 (b)**).

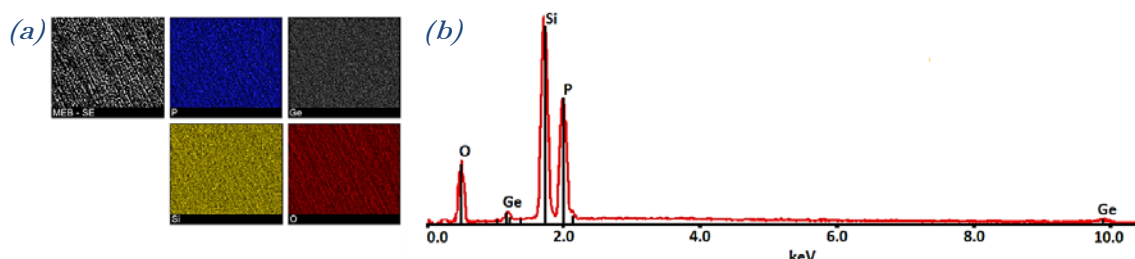


**Figure III.2 : (a)** Schéma du protocole de synthèse du verre SPG par MQ.

**(b)** Image du verre SPG obtenu.

### Caractérisation du verre SPG

La DRX (Bruker D 5000) sur cette poudre de verre montre une phase amorphe. La Cartographie de répartition des éléments faite par MEB – EDS (Cambridge Stereoscan 260) confirme l'homogénéité du verre après trois cycles de synthèse (**Figure III.3**).



**Figure III.3 :** (a) Cartographie des atomes présents dans le verre SPG.

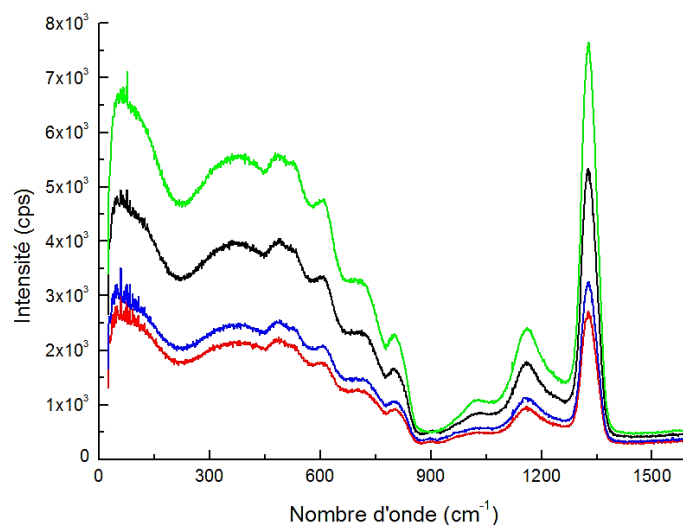
(b) Spectre d'EDS pour le verre SPG obtenu.

Le **Tableau III.3** présente le résultat des mesures élémentaires. On remarque que le pourcentage de phosphore dans le verre a diminué par rapport au pourcentage théorique (compensation par le silicium). Cela s'explique par une volatilisation du phosphore pendant la synthèse, liée à sa température de sublimation très basse par rapport à celle des autres composants. La quantité des autres éléments sont proches des valeurs théoriques, ce qui indique une perte de masse faible en silice et en oxyde de germanium.

**Tableau III.3 :** Composition massique (théorique et expérimentale) du verre SPG.

SPG	% massique avec la précision de mesure			
	Si	P	Ge	O
Théorique	23.75	18.71	4.39	53.15
Expérimental	$28.37 \pm 0.66$	$14.52 \pm 0.43$	$4.19 \pm 0.62$	52.92

Pour étudier la structure du verre, la spectrométrie Raman a été utilisée au sein du laboratoire de recherche IPGP (Institut de Physique du Globe de Paris). Les spectres Raman du verre ont été acquis avec un triple Raman spectromètre (T64000 de marque Jobin-Yvon) en excitant le verre par un laser  $\text{Ar}^+$  (Coherent 70-C5) avec filtrage des longueurs d'onde (par LaserSpec III de Spectrolab) afin de ne récupérer qu'une raie à 514.53 nm. Les spectres Raman ont été pris sur différents points d'un morceau du verre massif et sont présentés sur la **Figure III.4**. La forme des spectres est identique pour tous les points de mesure, ce qui confirme l'homogénéité du verre SPG. La différence d'intensité s'explique d'une part par la différence de puissance du laser utilisé (qui se règle en fonction des conditions expérimentales entre 1 et 3 W), et par l'effet de surface des échantillons.



*Figure III.4 : Spectres Raman du verre SPG.*

Dans le paragraphe 1.3. du Chapitre I, nous avons parlé de spectroscopie Raman sur les verres, et un exemple de spectre Raman d'un verre Libyen ( $\sim 98 - 99\%$  de silice pure) a été présenté sur la [Figure I.11](#). Par rapport au spectre de la silice pure, le verre SPG présente d'avantage de pics Raman. Pour attribuer ces pics aux différents types de vibrations des liaisons, nous utilisons les données de trois matrices principales : la silice vitreuse [\[Le Losq\\_2012\]](#), le verre de phosphosilicate [\[Noons\\_2008\]](#) et le verre de germanate [\[Henderson\\_2009\]](#). Nous analysons les pics (ou bandes) caractéristiques de chaque type de verre pur, et on remarque un décalage de leurs positionnements dans le verre SPG à cause de l'influence des autres composants du verre.

La première bande observée à  $\sim 60\text{ cm}^{-1}$  est appelée le pic Boson. Cette bande correspond à la matière amorphe et est observé pour tous les verres à base de silice [\[Malinovsky\\_1986\]](#) à cause d'une oscillation de rotation des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  le long des arrangements tétraédriques du réseau.

Dans le spectre du verre SPG obtenu, la partie de silice vitreuse est représentée par des bandes caractéristiques à  $480, 610, 800$  et  $1020\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations des liaisons Si-O-Si (intertétraédriques), et des liaisons Si-O (intratétraédriques) dans les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Le premier pic à  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$  ( $D_1$ ) correspond au mouvement de « respiration » des atomes d'oxygènes dans le plan Si-O-Si dans des anneaux composés de quatre tétraèdres de  $\text{SiO}_4$ . Le deuxième pic à  $\sim 610\text{ cm}^{-1}$  ( $D_2$ ) correspond au même type de mouvements que  $D_1$ , à la différence que les anneaux sont composés de trois tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [\[Sharma\\_1981\]](#), [\[Gallener\\_1982\]](#), [\[Umar\\_2002\]](#). Les troisièmes et quatrièmes pics sont attribués aux modes asymétriques de vibration des liaisons Si-O-Si (modes triples dégénérés). Le pic à  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de vibration de bending (flexion)  $T_{2b}$  [\[Sarnhein\\_1997\]](#), [\[Taraskin\\_1997\]](#). Le pic à  $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$  a été attribué à la vibration d'étirement d'un oxygène pontant du tétraèdre  $\text{SiO}_4$  [\[Mysen\\_1982\]](#).

Ensuite, nous avons fait la comparaison du spectre Raman du verre SPG avec le spectre d'un verre de germanate [\[Henderson\\_2009\]](#). Le spectre de verre de germanate est similaire à celui de la

silice vitreuse, en effet le germanium présente un arrangement des tétraèdres GeO<sub>4</sub> ressemblant fortement à celui de la silice, avec un décalage vers les basses fréquences [Micoulaut\_2006], [Henderson\_1985]. Par le même principe, la partie germanate peut être représentée par des bandes caractéristiques à 375 ( $D_1$ ) [Sharma\_1994], 525 ( $D_2$ ) [Galeener\_1980], 710 ( $T_{2b}$ ) et 900 cm<sup>-1</sup> ( $T_{2s}$ ) [Galeener\_1976], lesquelles correspondent à des vibrations des liaisons intertétraédriques et intratétraédriques dans les tétraèdres GeO<sub>4</sub>. Seul un pic de vibration d'étirement longitudinal de la liaison Ge-O-Si est *quasi* visible à  $\sim 990$  cm<sup>-1</sup> [Sharma\_1984], [Shibata\_1981].

Pour finir, nous avons fait la comparaison entre le spectre Raman du verre SPG et le spectre d'un verre de phosphosilicate [Shibata\_1981], [Noons\_2008]. Le P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est présenté dans les verres sous la forme de tétraèdres PO<sub>4</sub>, où l'une de quatre liaisons phosphore-oxygène est une double liaison P=O [Van Wazer\_1958], ce qui limite la réticulation du tétraèdre et est une marque caractéristique du phosphore en spectrométrie Raman. La partie contenant le phosphore est représentée sur le spectre Raman du SPG par les bandes à 520, 710, 800, 1020, 1160 et 1325 cm<sup>-1</sup>. Les pics à  $\sim 520$  et  $\sim 710$  cm<sup>-1</sup> sont attribués aux modes de vibration de bending (flexion) des liaisons O-P-O ( $\nu_6$ , nomenclature selon [Shibata\_1981]) et O=P-O ( $\nu_4$ ), respectivement. Les pics à  $\sim 800$  et  $\sim 1020$  cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations de bending ( $\nu_3$ ) et d'élongation ( $\nu_2$ ) de la liaison P-O-P. La bande la plus intense du phosphore à 1325 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de la liaison P=O. La liaison P-O-Si est représentée par le pic à  $\sim 1160$  cm<sup>-1</sup> et correspond à la vibration d'étirement longitudinal [Saissy\_1979], [Shibata\_1981].

Normalement, les verres de silice et de germanate présentent un pic vers 445 et 425 cm<sup>-1</sup> (respectivement) [Henderson\_2009], ce qui est parfois appelé la bande *R* et est attribué à une vibration des atomes d'oxygènes dans les liaisons Si-O-Si ou Ge-O-Ge dans des anneaux à cinq, six ou plus tétraèdres [Sharma\_1981]. Normalement, ce pic est l'un des plus forts et est plus intense que le pic Boson. Dans le cas du verre SPG, ce pic n'a pas visible, ce qui peut être lié à la présence d'une grande quantité de phosphore dans la matrice du vitreuse SPG.

## 2.2. Fabrication de la préforme et de la fibre optique

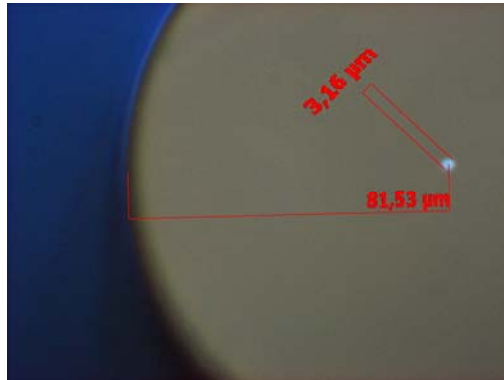
La préforme a été préparée par MPIT en remplissant un tube 2/3 mm (diamètres intérieur et extérieur) avec la poudre du verre SPG broyée dans le broyeur planétaire (Retsch PM 100) pendant 30 minutes à 450 tr/mn. Cette préforme est ensuite insérée dans un tube 6/13 mm afin d'augmenter l'épaisseur de silice de la future gaine optique de la fibre, et par là même réduire le diamètre du cœur de la fibre optique. L'espace entre les deux tubes est comblé par de la poudre de silice pure. Les tubes utilisés sont de type GE 214, composés de silice pure (99.99 %).

Suivant le protocole du procédé MPIT décrit dans le paragraphe 3.2. du Chapitre I, la préforme a été vitrifiée à 1000°C *via* le banc de consolidation afin d'agglomérer les grains de silice avant fibrage et limiter la génération de bulle dans la fibre optique.

La préforme a été étirée à  $\sim 1950^\circ\text{C}$  en ajoutant une légère dépression sur la structure (afin de collapser les éventuelles bulles en formation) avec une vitesse de fibrage (d'enroulement) de



~ 20 m/min. La fibre optique présente une géométrie à saut d'indice: un cœur composé de verre SPG et une gaine épaisse ( $\varnothing_{\text{cœur}}/\varnothing_{\text{fibre}} \sim 3.16/163 \text{ } \mu\text{m}$ , *Figure III.5*).



*Figure III.5 : Images de la fibre SPG prise au microscope optique.*

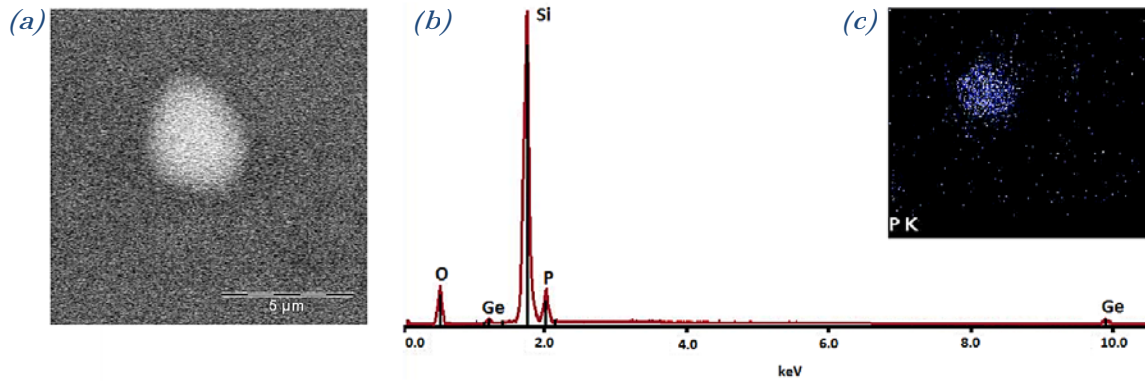
Cette phase de fabrication a permis de démontrer qu'il était possible à partir d'un verre original SPG développé au laboratoire de réaliser une fibre, et ce malgré des propriétés mécaniques éloignées de celles de la silice (70% de silice et par ajout des autres composants une  $T_g$  éloignée de celle de la silice). Cette étape n'est cependant qu'une phase de démonstration de la faisabilité mécanique de ce type de fibres, reste à quantifier ses propriétés optiques.

### 2.3. Caractérisation de la fibre optique

Dans cette partie nous nous intéressons à la composition chimique du cœur de la fibre et aux propriétés de propagation de la lumière au sein de la fibre SPG.

#### Caractérisation chimique

L'état du cœur de la fibre SPG et la distribution des atomes ont été vérifiés au MEB (Cambridge Stereoscan 260). La fibre présente un cœur légèrement ovale (*Figure III.6 (a)*) où les atomes de phosphore et de germanium sont localisés spécifiquement (la Cartographie du phosphore est présentée sur la *Figure III.6 (c)*). D'après le spectre d'EDS pris sur le cœur de la fibre (*Figure III.6 (b)*), on remarque une augmentation importante de la proportion du silicium par rapport à la composition théorique, ce qui s'explique par la diffusion chimique à haute température pendant le fibrage du silicium de la gaine vers le cœur. Cette 'dilution' est un paramètre que l'on devra retenir pour de prochaines réalisations. Les analyses de la gaine autour du cœur ne montrent que de la silice (c'est-à-dire, l'absence de phosphore et/ou de germanium diffusants du cœur vers la gaine).



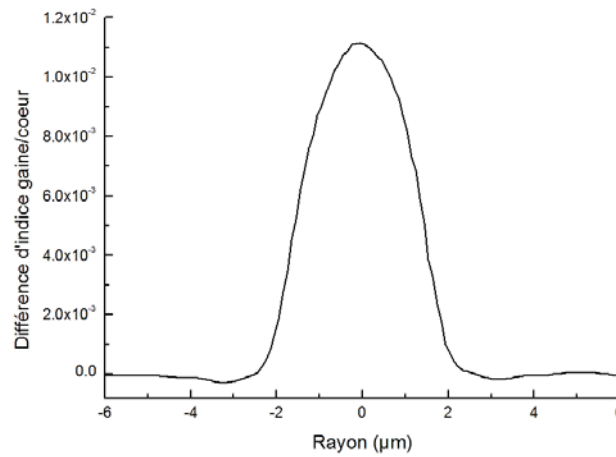
**Figure III.6 :** (a) Image MEB – BSE du cœur de la fibre SPG. (b) Spectre d'EDS pris pour le cœur de la fibre SPG. (c) Distribution de phosphore dans la fibre SPG.

### Caractérisation optique

La fibre SPG présente une différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine de  $11.14 \cdot 10^{-3}$  (**Figure III.7**) à 667.94 nm mesurée par EXFO NR-9200. Le profil d'indice présente un gradient d'indice de réfraction dans le cœur de la fibre, ce qui s'explique par un gradient de diffusion de silicium de la gaine vers le cœur, et donc un gradient de composition dans le cœur de la fibre. La longueur d'onde de coupure ( $\lambda_c$ ) de 745 nm pour cette fibre a été calculée théoriquement :

$$\lambda_c = \frac{2 \cdot \pi}{2.405} \cdot r \cdot \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (III.2)$$

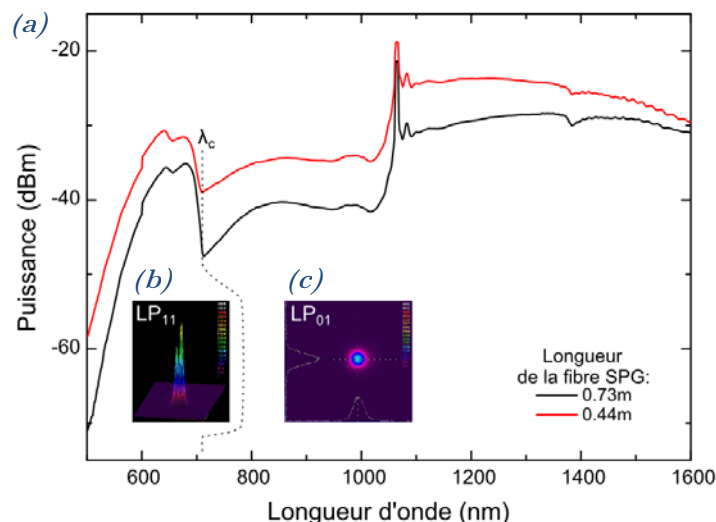
où 2.405 représente la fréquence normalisée d'une fibre optique pour la coupure de mode  $LP_{01}$ ,  $r$  est le rayon du cœur d'une fibre optique,  $n_c$  et  $n_g$  sont des indices de réfraction du cœur et de la gaine, respectivement.



**Figure III.7 :** Profil d'indice de réfraction mesuré de la fibre SPG.

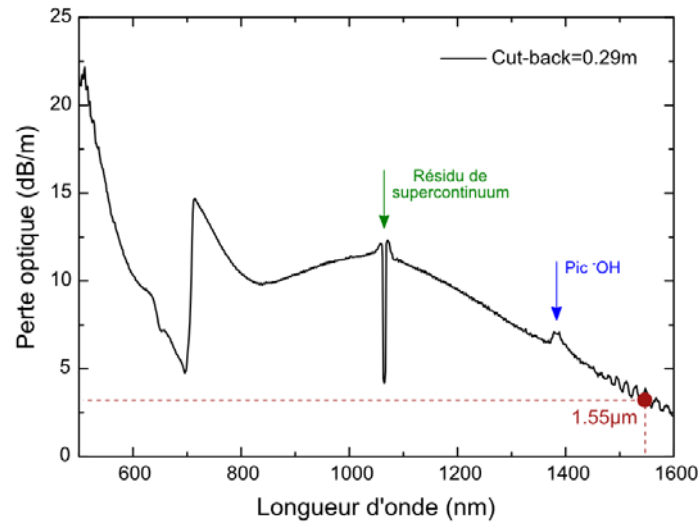
Les propriétés de transmission de la fibre ont été analysées en utilisant une source continuum (composé par la génération d'un supercontinuum dans une fibre optique microstructurée pompée par un laser YAG :Nd<sup>3+</sup> avec le spectre d'émission de 350 à 2000 nm), une caméra CCD Silicon (Spiricon SP620U, fenêtre d'acquisition de 190 à 1100 nm) et un analyseur de spectre (type ANDO AQ6315A qui permet de collecter des spectres entre 350 à 1750 nm).

La **Figure III.8 (a)** présente le spectre de transmission pour des tronçons de fibre SPG de 0.44 et 0.73 m. Il est à noter que la taille du cœur est d'environ 3  $\mu\text{m}$  et peut fluctuer de plus ou moins 0.2  $\mu\text{m}$ . Cela peut entraîner une diminution de la longueur d'onde de coupure jusqu'à 710 nm. Sur les spectres de transmission, nous observons effectivement le passage du régime multimode à monomode (longueur d'onde de coupure), caractérisé par une chute de puissance à 710 nm. Pour les longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de coupure, la fibre propage la lumière dans un régime multimodal (le mode  $LP_{11}$  est présenté sur la **Figure III.8 (b)**), ce qui explique la puissance transmise plus importante. Pour les longueurs d'onde supérieures à la longueur d'onde de coupure, la fibre propage la lumière dans un régime monomodal (le mode  $LP_{01}$  est présenté sur la **Figure III.8 (c)**).



**Figure III.8 :** (a) Spectres de transmission de la fibre SPG (0.44 et 0.73 m de la fibre) avec les images prises par la caméra CCD Silicon pour les modes (b)  $LP_{11}$  et (c)  $LP_{01}$ .

Les pertes optiques ont été mesurées par la méthode du cut-back sur 0.73 m de la fibre et sont de l'ordre de  $\sim 3$  dB/m à la longueur d'onde de 1.55  $\mu\text{m}$  (**Figure III.9**). Il faut remarquer que la fibre présente un pic d'absorption correspondant aux liaisons -OH à 1380 nm.



*Figure III.9 : Spectre des pertes optiques pour 0.73 m de la fibre SPG ( $L_{\text{cut-back}} = 0.29$  m).*

### Conclusion

A l'issue de cette étude de faisabilité, nous avons vu **qu'il est possible d'élaborer un verre SPG par Melt – Quenching, et de fabriquer une fibre optique à partir de ce verre, présentant des pertes optiques autour de 3 dB/m à 1.55  $\mu\text{m}$ .** Cependant, nous avons répertorié les points importants à améliorer :

- La synthèse du verre nécessite une étude de chaque étape de sa fabrication afin de limiter les pertes optiques. Typiquement, il serait intéressant de préparer le matériau à chaque étape (calcination) pour réduire l'intensité du pic  $\cdot\text{OH}$  observé sur les courbes de transmission. Il est également possible d'optimiser les cycles thermiques de synthèse et d'utiliser par exemple un couvercle de Pt pour fermer le creuset et diminuer les pertes par volatilisation du phosphore (et donc limiter une dérive de la composition) ;
- En ce qui concerne la fabrication des fibres optiques, et notamment le fibrage, on peut envisager une étape de séchage supplémentaire afin de réduire l'humidité et les groupements  $\cdot\text{OH}$  absorbés par les surfaces du tube et de la poudre de verre ;
- La caractérisation de la fibre a permis de mettre en évidence une diffusion importante de silicium de la gaine vers le cœur. Pour corriger l'effet de diffusion (donc l'évolution des proportions relatives de chacun des composants du cœur de la fibre), il est possible d'ajuster la composition du verre initiale et d'anticiper la diffusion induite par le fibrage. **Pour cela il est nécessaire d'étudier le système ternaire  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  afin d'identifier les compositions permettant de retrouver une composition intéressante après fibrage.** Cette étude pourra par la même occasion permettre d'identifier des compositions permettant la fabrication

de fibres ayant des pertes optiques plus faibles car plus faible dans le matériau massif.

### 3. Optimisations du protocole de synthèse et de la composition

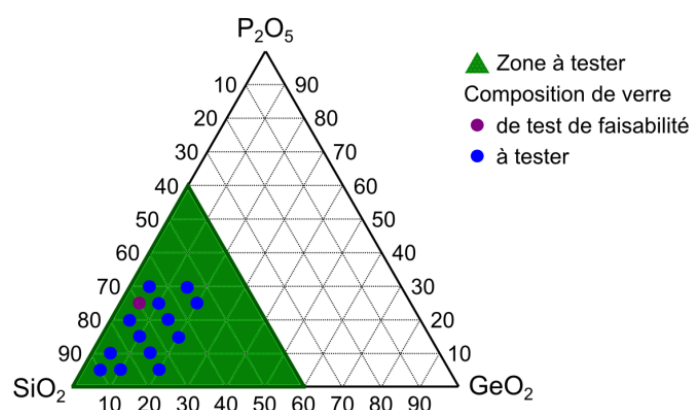
Dans cette partie on va s'intéresser à l'optimisation du procédé de fabrication du verre SPG utilisé dans les fibres optiques étudiées précédemment. Cette étude a plusieurs buts :

- Réduire le niveau des pertes optiques dans les fibres en passant tout d'abord par la recherche des compositions les plus intéressantes dans le système ternaire  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ , en tenant compte de leurs capacités ou non d'être « fibrable », et des propriétés optiques du verre.
- Optimiser le protocole de synthèse afin de contrôler précisément la qualité et la composition du matériau synthétisé ainsi qu'éliminer au maximum les groupements  $\text{-OH}$ .

#### 3.1. Etude du système ternaire $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$

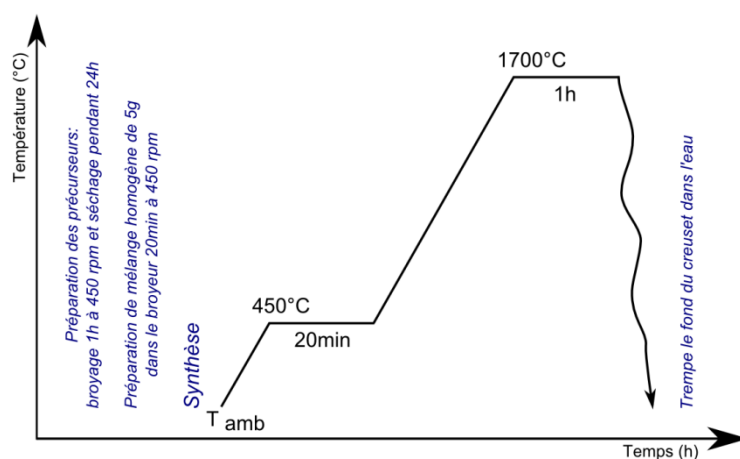
Nous commençons donc ce chapitre par l'étude du système ternaire  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  fabriqué par le MQ, ce qui n'a jamais été fait auparavant, et notamment la synthèse des verres représentés sur la *Figure III.10*. Cette étude sera focalisée sur la zone de composition délimitée par :

- 55 à 90 % de  $\text{SiO}_2$  pour ne travailler que sur des verres de silice et ne pas exacerber la diffusion du silicium de la gaine vers le cœur ;
- 5 à 30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pour explorer le système au-delà des compositions obtenues dans les fibres optiques réalisées par MCVD et pour exacerber les propriétés du matériau (effet Raman, coefficient thermo-optique) ;
- 5 à 20 % de  $\text{GeO}_2$  pour compenser le système en abaissant le point de fusion du mélange ternaire ( $\text{GeO}_2$  joue le rôle de fondant et permet au  $\text{SiO}_2$  de réagir avec le  $\text{P}_2\text{O}_5$  lors de la synthèse) et également augmenter l'indice de réfraction du verre (donc du cœur de la fibre) pour favoriser le guidage.



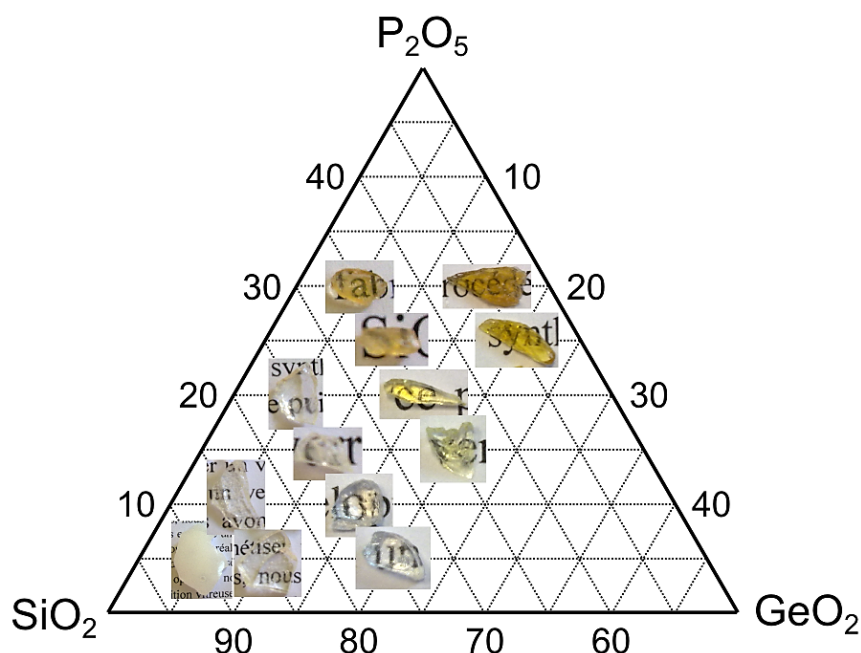
*Figure III.10 : Schéma de système ternaire SPG avec les différentes compositions à étudier.*

Etant donné le grand nombre de verres synthétisés au cours de cette étude, le protocole de fabrication a été volontairement simplifié afin de permettre des cadences plus élevées. Ainsi les temps de paliers, les broyages intermédiaires et les masses de verres fabriqués sont réduits au maximum. Dans tous les cas, les précurseurs sont séchés à  $1000^\circ\text{C}$  pour le  $\text{SiO}_2$ , à  $550^\circ\text{C}$  pour le  $\text{GeO}_2$  et à  $100^\circ\text{C}$  pour le  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dans un four à moufle électrique (Nabertherm P 330). La *Figure III.11* présente le protocole de synthèse simplifié utilisé dans le cadre de l'étude du système ternaire. Celui-ci comprend une étape de séchage des précurseurs, suivit de la préparation du mélange de poudre au broyeur planétaire (Retsch PM 100). Le mélange homogène de précurseurs a été synthétisé dans un creuset de Pt + 2 % Rh fermé par un couvercle dans un four tubulaire résistif (Carbolite  $1800^\circ\text{C}$ ) en suivant un cycle thermique comportant deux paliers à  $450^\circ\text{C}$  (permettant de dégazer toutes les espèces contenues dans les précurseurs) et  $1700^\circ\text{C}$  (pour vitrifier le mélange).



*Figure III.11 : Schéma du protocole simplifié de synthèse du verre SPG par MQ.*

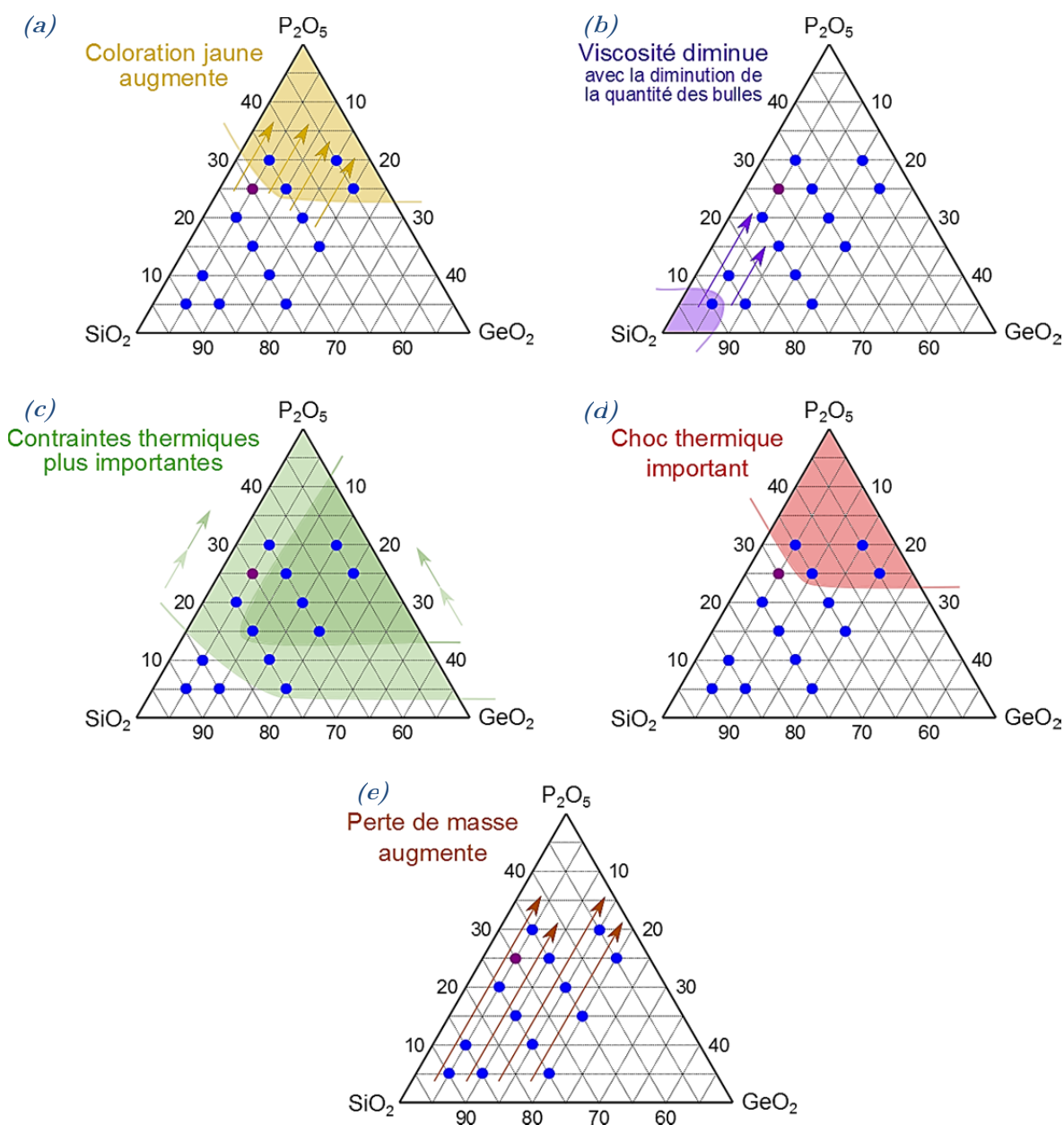
Les photos des verres fabriqués sont regroupées sur le diagramme ternaire présenté en *Figure III.12*. On constate que leur aspect varie en fonction de leur composition, passant de massifs transparents, jaunes et denses à des verres opaques remplis de bulles.



*Figure III.12 : Système ternaire du verre SPG avec les images des verres fabriqués.*

Un examen visuel de ces verres bruts de trempe permet de dégager des tendances sur l'influence de chaque composant. La *Figure III.12* montre l'évolution des caractéristiques visuellement observables des verres fabriqués en fonction de leurs compositions. La coloration jaune des verres commence à apparaître à partir de 20 % mol. de phosphore et est autant plus intense que la quantité de phosphore augmente (*Figure III.13 (a)*). Dans le même temps, les observations faites lors de la fabrication des verres, ont permis de mettre en évidence le fait que la viscosité diminue dans les verres riches en  $P_2O_5$  et en  $GeO_2$  (*Figure III.13 (b)*). Cette diminution de la viscosité va de pair avec une réduction de la quantité de bulles dans les verres finaux. Cette observation est cohérente puisque les bulles de gaz diffusent et remontent plus facilement et plus rapidement à la surface d'un verre en fusion lorsque celui-ci est peu visqueux (par exemple, le verre  $90SiO_2-5P_2O_5-5GeO_2$  normalement est transparent, mais à cause de la présence des nombreuses bulles, il donne l'impression d'être opaque). Les contraintes thermiques emmagasinées dans les verres sont plus élevées dans les compositions riches en  $GeO_2$  et  $P_2O_5$  (*Figure III.13 (c)*). Cela se traduit par des verres plus fragiles et plus difficilement manipulables. Pour les verres très riches en phosphore on constate même une tendance des verres à se briser spontanément en petits morceaux, ce qui montre une sensibilité plus importante de ces compositions aux chocs thermiques (*Figure III.13 (d)*). Ces contraintes peuvent être enlevées par une étape complémentaire de recuit à une température voisine de  $T_g$ , ou pendant la

trempe du verre en coulant le verre liquide dans un moule préchauffé. Enfin on peut voir que la perte de masse au cours de la synthèse est d'autant plus élevée que le verre est riche en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (*Figure III.13 (e)*). Cela s'explique par décomposition du précurseur de l'oxyde de phosphore lors de la synthèse.



*Figure III.13 : Système ternaire du verre SPG avec les observations de (a) coloration et (b) viscosité du verre, (c) contraintes et (d) choc thermique, et (e) perte de masse.*

Cette étude du système ternaire a permis de démontrer qu'il est possible de fabriquer des verres avec de forts pourcentages de phosphore et de germanium par rapport à ceux présents dans les



produits commerciaux, notamment dans les fibres optiques faites par MCVD. Un fort effet du pourcentage de phosphore sur les propriétés du verre a été observé (coloration, viscosité, contraintes thermiques, etc.). Nous pouvons également prédire le comportement du verre lors de sa fabrication et anticiper les précautions à prendre pour la synthèse (comme l'utilisation du couvercle pour éviter la volatilisation du phosphore, ou comme l'étape de recuit pour enlever les contraintes thermiques). Si une partie des verres présente une grande quantité de bulles ou une coloration intense nuisant à leur transparence, on constate qu'une série de compositions autour de  $75\text{SiO}_2\text{-}20\text{P}_2\text{O}_5\text{-}5\text{GeO}_2$  sont incolores et exempts de bulles.

**Pour étudier l'effet du pourcentage de phosphore sur le coefficient thermo-optique et sur les propriétés de spectroscopie Raman, notre choix portera sur deux verres ayant respectivement 10 et 20 % de phosphore et un pourcentage de germanium fixé à 5 % (% mol.).** En effet ces derniers ont montré de bons résultats à l'issue de ces essais préliminaires. Ces verres vont nous permettre d'évaluer l'influence de la composition sur les propriétés recherchées.

L'étude menée sur le diagramme ternaire nous permet également d'envisager une stratégie pour compenser les phénomènes de diffusion de silicium qui surviennent au cours du fibrage. En effet, les propriétés de ce verre dépendent fortement de sa composition. Sachant que les verres que l'on fibre sont enrichi en silicium lors du fibrage, il doit être possible de partir d'une composition plus pauvre en silice afin d'anticiper ce phénomène [Huang\_2013]. La connaissance de plusieurs points sur le diagramme ternaire combinée à une bonne expérience du fibrage et du procédé MPIT doit permettre de retrouver une composition d'intérêt après fibrage.

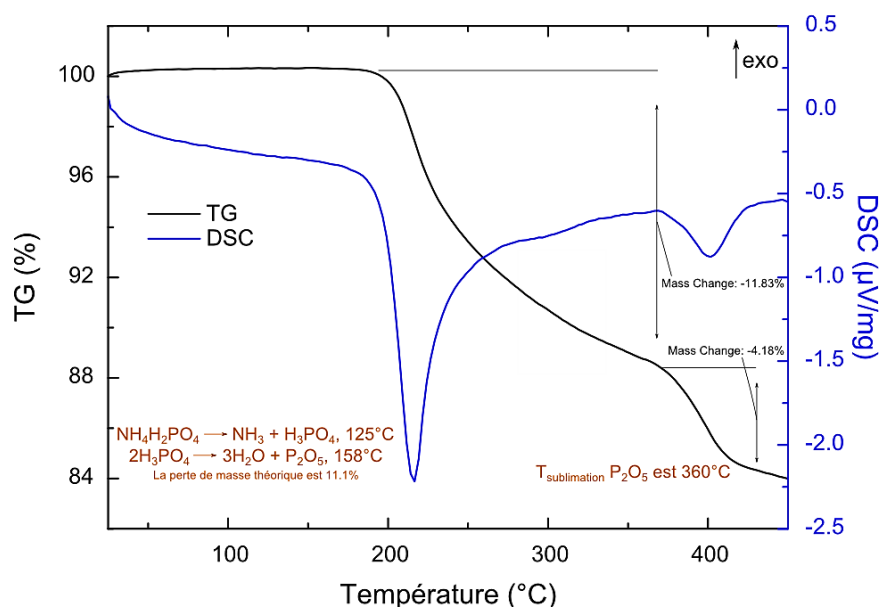
Afin de tirer le meilleur profit de ces compositions de verre SPG et obtenir les meilleures performances optiques possibles, il est intéressant d'optimiser le processus de fabrication du verre en recherchant les conditions optimales de synthèses à chaque étape de la fabrication (l'ensemble de cette étude matériau autour du SPG va faire l'objet d'une rédaction de publication).

## 3.2. Points retenus pour l'optimisation du protocole de synthèse

Dans la partie précédente, nous avons sélectionné deux compositions à développer dans la suite de ce travail. Il est maintenant nécessaire d'optimiser le protocole de fabrication de ces deux verres en ajustant les étapes de préparation des précurseurs, les températures et temps de paliers et les broyages permettant de améliorer leurs propriétés spectroscopiques, notamment pour limiter les pertes optiques des fibres.

La première étape du protocole est la préparation du mélange des précurseurs. Pour cela, il est nécessaire de réduire la granulométrie des poudres initiales et d'homogénéiser le mélange, puis de sécher les poudres pour enlever l'eau absorbée par la surface des grains.

Ensuite, l'élaboration du traitement thermique de synthèse s'appuie sur l'étude ATD/TG effectuée sur un mélange homogène de précurseurs séchés présentée sur la **Figure III.14**. Le mélange des poudres ont été placé dans un creuset de platine ouvert (ce qui favorise la volatilisation) et analysé par une technique d'ATD/TG (Simultaneous Thermal Analysis, STA 409 Netzsch).

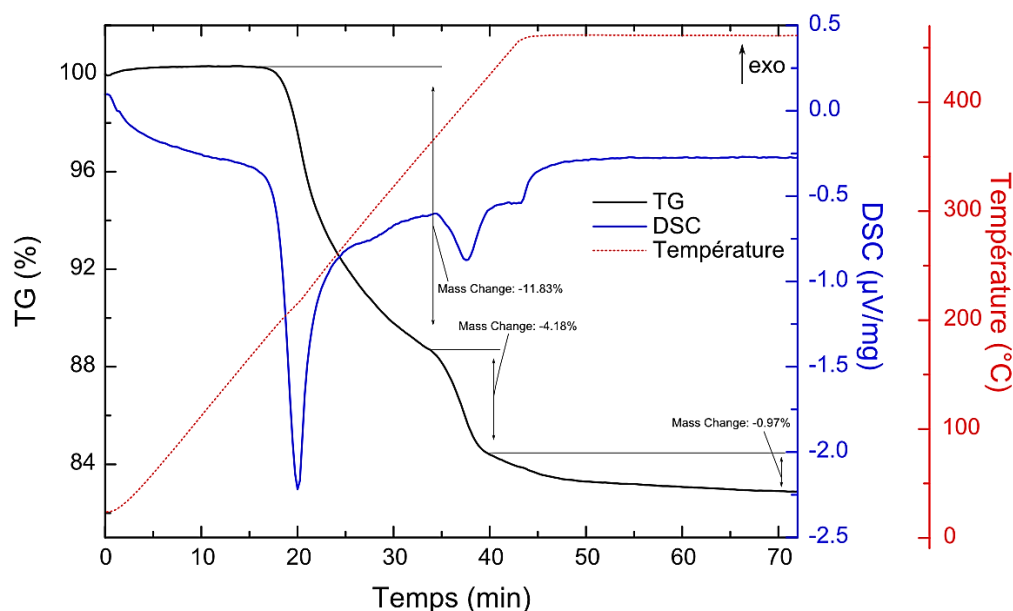


**Figure III.14** : Thermogramme du mélange des précurseurs du verre SPG en fonction de la température.

La partie de la courbe d'ATG (TG (%)) montre deux pertes de masses importantes accompagnées de pics endothermiques à 216°C et 400°C. On constate l'absence de pics autour de 100°C, qui auraient été attribués à l'évaporation de l'eau adsorbée sur les poudres. Cela montre l'efficacité du séchage des poudres effectué précédemment. Le pic endothermique à 216°C associé à une perte de masse de près de ~ 11.8 % est attribué au dégazage de NH<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O présent dans le précurseur de phosphore. On note que ce dégagement d'ammoniac et d'eau survient brutalement à 216°C. Or on pouvait s'attendre à un dégagement en deux étapes (NH<sub>3</sub> à 125°C, puis H<sub>2</sub>O à 158°C). Ce décalage peut en partie s'expliquer par l'utilisation d'une rampe de température relativement rapide de 10°C par minutes et d'une masse d'échantillon de 44 mg lors de l'analyse (on peut également envisager que la présence d'oxydes stables tels que le SiO<sub>2</sub> et le GeO<sub>2</sub> autour du précurseur de phosphore permette de stabiliser ce derniers en température). Enfin la dernière perte de masse à 400°C, associée à un pic endothermique correspond à la sublimation de l'oxyde de phosphore à hauteur de ~ 4 % en masse. Cette mesure est cohérente avec la température de sublimation du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> attendue autour de 360°C, en tenant compte du décalage identifié plus haut.

La **Figure III.15** montre les courbes d'ATD/TG avec le temps et non la température en abscisse. On peut y voir que nous avons maintenu une température de 450°C pendant 30 minutes et

observé une perte de masse continue de l'ordre de -0,5 % par heure, attribuée à la sublimation progressive de l'oxyde de phosphore.



*Figure III.15 : Thermogramme du mélange des précurseurs du verre SPG en fonction du temps.*

De cette mesure on peut retenir dans un premier temps qu'il est pertinent de sécher les poudres de précurseurs avant homogénéisation puisque cela permet d'éliminer l'eau adsorbée sur les poudres. On constate ensuite qu'il faut porter le mélange à au moins 216°C pour décomposer le précurseur de phosphore. Cette valeur est supérieure de 52 à 85°C aux valeurs théoriques (158 et 125°C, respectivement), ce qui laisse penser que, dans les conditions de l'expérience, il est préférable de chauffer un peu plus le mélange de précurseurs pour éliminer toutes les espèces susceptibles de former des bulles lors des traitements thermiques ultérieurs. Enfin on constate que l'oxyde de phosphore commence à se sublimer à partir de 400°C, puis s'évapore relativement lentement (~ 0,5 % par heure) lorsqu'il est maintenu à 450°C dans un creuset ouvert.

En se replaçant dans le contexte de la synthèse de lots de verres à partir de mélanges d'une cinquantaine de grammes de précurseurs, on comprend qu'il est important que le mélange soit totalement dégazé avant le traitement thermique final. Pour cela, il est préférable de faire le premier palier de calcination de mélange le plus haut en température et le plus longtemps possible. De plus, étant donné que la masse de verre fabriquée est beaucoup plus élevée que la masse analysée en ATD/TG et que les rampes de températures resteraient du même ordre de grandeur (10°C/min), on peut penser qu'un traitement thermique identique à celui proposé dans l'étude conduirait à une perte de masse moins importante dans le cas de verre de ~ 50 g que dans l'échantillon de ~ 44 mg. C'est pour cela que nous avons choisi d'utiliser un traitement de dégazage des précurseurs constitué d'une montée à 450°C par minutes à 10°C/min suivit d'un palier de 3 heures. Nous avons vérifié

expérimentalement que la perte de masse après un tel traitement est proche de la valeur de perte de masse théorique due à la décomposition des précurseurs uniquement.

Enfin, les précurseurs dégazés, il est possible de procéder à la synthèse du verre. Pour cela nous avons procédé à une étape de broyage permettant une seconde homogénéisation du mélange, suivit d'une montée à  $1700^\circ\text{C}$  à  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , d'un palier de 3 heures et d'une trempe. Ce traitement à  $1700^\circ\text{C}$  est répété 3 fois avec un broyage entre chaque cycle afin de maximiser l'homogénéité du verre.

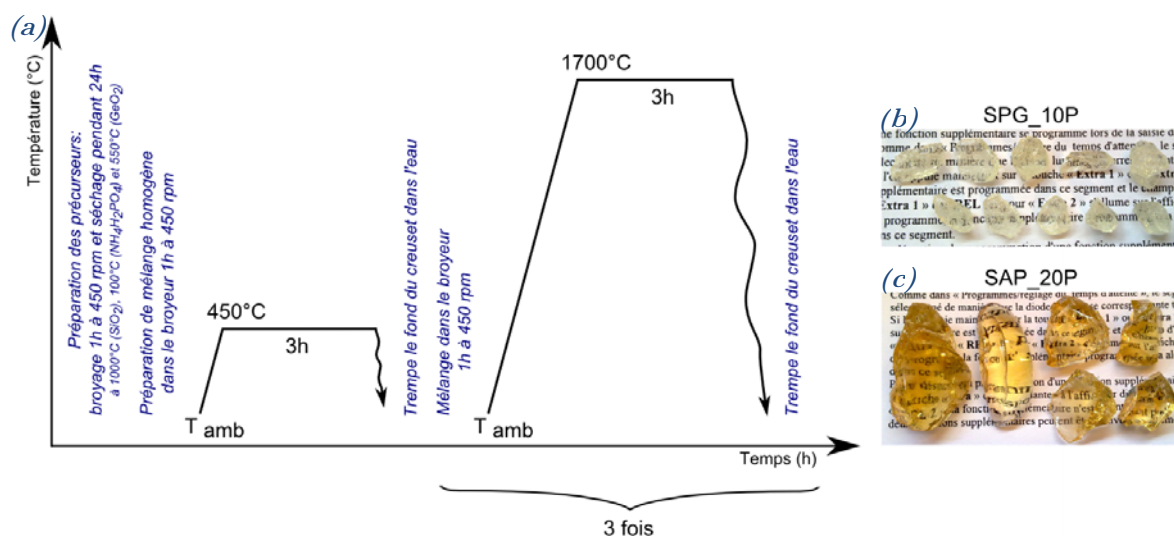
## 4. Etude des verres SPG incluant 10 et 20 % de phosphore

Après avoir déterminé et optimisé le protocole de synthèse, et identifié les deux compositions de verre SPG :  $75\text{SiO}_2\text{-}20\text{P}_2\text{O}_5\text{-}5\text{GeO}_2$  (nommé SPG\_20P) et  $85\text{SiO}_2\text{-}10\text{P}_2\text{O}_5\text{-}5\text{GeO}_2$  (nommé SPG\_10P), nous pouvons passer à la réalisation et l'étude de ces verres.

### 4.1. Fabrication des verres SPG\_10P et SPG\_20P.

Le protocole de synthèse des verres SPG est présenté sur la [Figure III.16 \(a\)](#). Il commence par la préparation des précurseurs (voir les caractéristiques des précurseurs dans le [Tableau III.2](#)). Tout d'abord, toutes les poudres sont broyées séparément pendant une heure à 450 tr/min dans un broyeur planétaire (Retsch PM 100) pour leur donner à toutes la même granulométrie ( $\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ ). Ensuite, pour éliminer l'eau adsorbée à la surface des précurseurs, ils sont séchés dans un four à moufle électrique (Nabertherm P 330) : la poudre d'oxydes de silicium est séchée à  $1000^\circ\text{C}$ , la poudre d'oxydes de germanium à  $550^\circ\text{C}$ , et la poudre de précurseur de phosphore à  $100^\circ\text{C}$ . Les précurseurs sont alors pesés en tenant compte du précurseur de phosphore ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) et ce afin d'avoir une masse de verre finale de 50 g. Le mélange s'effectue dans un broyeur planétaire pendant une heure à 450 tr/mn puis est synthétisé dans un creuset de Pt + 2 % Rh (fermé par un couvercle) dans un four tubulaire résistif (Carbolite  $1800^\circ\text{C}$ ). Le couvercle permet de créer un microclimat dans le creuset et minimise la volatilisation du phosphore à haute température. De plus afin de minimiser les pertes en phosphore et améliorer sa réactivité, la fusion du verre se passe en deux paliers. Le premier palier est de 3 heures à  $450^\circ\text{C}$  (durée longue liée à la masse de mélange qui est supérieur à 50 g), le deuxième palier, également de 3 heures, est fixé à  $1700^\circ\text{C}$ . Ce cycle est répété 3 fois avec un broyage entre chaque cycle afin de maximiser l'homogénéité du verre.

Les images des verres SPG\_10P et SPG\_20P sont présentées dans la [Figure III.16 \(b\)](#) et la [Figure III.16 \(c\)](#), respectivement. Le verre SPG\_10P est transparent, légèrement coloré en jaune, et, malheureusement, contient des bulles. Le verre SPG\_20P est pareillement transparent, plus coloré en jaune que le verre SPG\_10P, mais ne contient aucune bulles.



**Figure III.16 :** (a) Schéma du protocole complet de synthèse du verre SPG par MQ.  
Images des verres (b) SPG\_10P et (c) SPG\_20P.

## 4.2. Caractérisation des verres SPG\_10P et SPG\_20P

### Caractérisation structurale

La DRX (Bruker D 5000) sur les poudres des verres SPG\_10P et SPG\_20P présente une phase amorphe pour les deux verres. La Cartographie de répartition des éléments faite par MEB – EDS (Cambridge Stereoscan 260) confirme l'homogénéité du verre après trois cycles de synthèse. Le **Tableau III.4** présente le résultat des mesures élémentaires pour deux verres fabriqués par le protocole optimisé et pour un verre de la partie de l'étude de faisabilité' fabriqué par le protocole préliminaire (nommé SPG\_25P).

**Tableau III.4 :** Composition massique (théorique et expérimentale) les verres SPG.

Verre		% massique avec la précision de mesure			
		Si	P	Ge	O
SPG_10P	Théorique	33.86	8.79	5.15	52.20
	Expérimental	39.02 ± 1.36	5.98 ± 0.48	1.96 ± 0.42	53.04
SPG_20P	Théorique	26.77	15.75	4.61	52.87
	Expérimental	31.09 ± 1.11	13.09 ± 0.71	2.42 ± 0.52	53.4
SPG_25P	Théorique	23.75	18.71	4.39	53.15
	Expérimental	28.37 ± 0.66	14.52 ± 0.43	4.19 ± 0.62	52.92

En comparant les pertes de phosphore (en %) pendant les différentes synthèses (optimisée et non-optimisée), on peut remarquer que :

- le verre SPG\_25P perd 4.2 % de phosphore lors de la synthèse qui s'effectue en une heure à 450°C et 3 heures à 1700°C ;
- les verres SPG\_10P et SPG\_20P perdent 2.7 % de phosphore lors de la synthèse qui s'effectue 3 heures à 450°C et 9 heures à 1700°C (au terme des trois cycles).

Nous avons donc des pertes en phosphore qui passent de 4.2% et 2.7% pour 3 heures et 9 heures de traitement respectivement. Les pertes par volatilisation ont donc été réduites significativement grâce à l'utilisation d'un couvercle pour confiner les précurseurs dans le creuset lors des phases haute température de la synthèse.

On note par ailleurs que les pertes en germanium passent de 5 % dans le verre SPG\_25P à environ 50 % dans les verres SPG\_10P et SPG\_20P. On perd donc 10 fois plus de germanium avec le protocole optimisé qu'avec le protocole préliminaire. Il est courant de constater des pertes en germanium lors des traitements hautes températures. D'après les travaux de Dorn [Dorn\_1991], le  $\text{GeO}_2$  se dissocie en  $\text{GeO}$  à partir de 1200°C puis se vaporise. Les pertes en masse peuvent être importantes et les bulles de  $\text{GeO}$  qui ne peuvent pas être évacuées à la surface du verre restent emprisonnées dans la matrice. Ce phénomène de décomposition et volatilisation du  $\text{GeO}_2$  est amplifié par le fait que le traitement thermique est réalisé sur des matériaux pulvérulents (ce qui favorise l'évaporation du  $\text{GeO}$  [Dorn\_1991]), et que le temps et le nombre des traitements à la haute température ont été largement allongés par rapport au protocole simplifié.

Bien que la perte de masse en oxyde de germanium soit relativement importante et non désirée, cela ne nous gêne pas forcément dans notre étude. En effet, le  $\text{GeO}_2$  joue le rôle principal de fondant dans cette composition. Dans notre cas, même si l'on en perd une partie du germanium lors de la synthèse, la quantité restante est suffisante pour jouer son rôle de fondant. Par ailleurs, on rappelle que l'on cherche à produire un verre dont le coefficient thermo-optique est proche de zéro. Dans notre cas, le  $\text{SiO}_2$  et le  $\text{GeO}_2$  ont des coefficients thermo-optiques positifs, et seul l'oxyde de phosphore possède un coefficient négatif (voir le [Tableau III.1](#)). Si l'on perd une partie de l'oxyde de germanium, cela va dans le sens de réduire le coefficient thermo-optique, conformément à ce que l'on souhaite réaliser. Enfin l'oxyde de germanium a tendance à augmenter l'indice de réfraction du verre, ce qui permet au cœur de la fibre de guider la lumière. Dans notre cas, une perte de 50 % en masse initiale de l'oxyde de germanium ne conduit pas à une chute importante de la différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine de la fibre, ce qui à priori n'affecte pas trop ses propriétés de guidage. Du point de vue de la spectrométrie Raman, la perte de germanium ne joue pas un rôle primordiale, puisque nous nous intéressons plutôt à l'augmentation de la concentration en phosphore dans le verre et donc, dans nos fibres optiques par rapport aux fibres déjà présentées dans la littérature.

Enfin les échantillons massifs des verres SPG\_10P et SPG\_20P ont été testés sur un dilatomètre thermique (Netzsch DIL 402 C). Les résultats des mesures de coefficients de dilatation thermique sont regroupés dans le [Tableau III.5](#). On note que les valeurs obtenues sur les verres SPG sont toutes supérieures au coefficient de dilatation thermique de la silice ( $0.55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,

[Weber\_2002]), et qu'une augmentation de 10 % mol de la concentration en silice entraîne une diminution du coefficient de dilatation thermique du verre de  $\sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Les poudres des verres ont été testées par ATD/TG (Simultaneous Thermal Analysis, STA 409 Netzsch) afin de déterminer leurs températures de transition vitreuses. Ces valeurs sont également présentées dans le **Tableau III.5**.

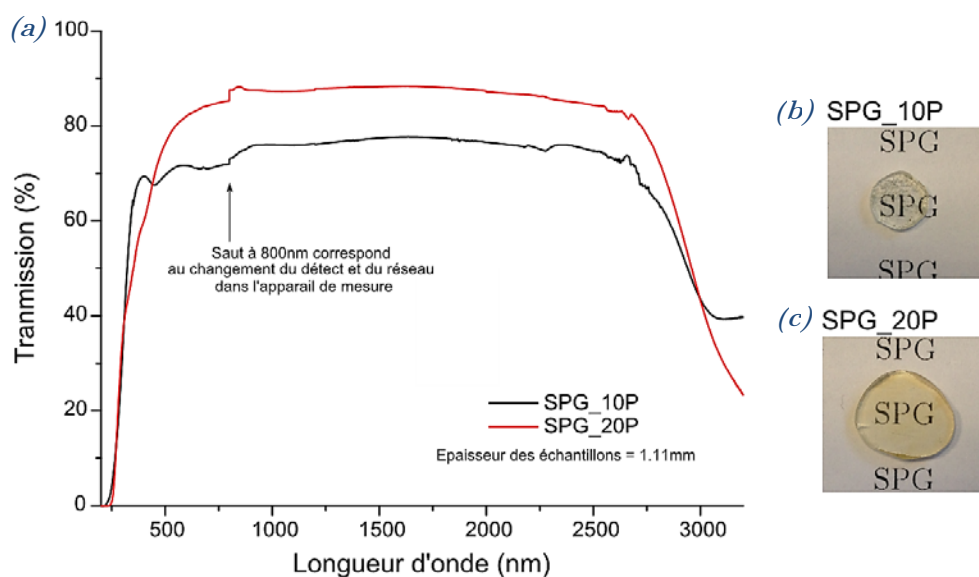
La différence de température de transition vitreuse pour les mêmes verres synthétisés suivant les protocoles simplifiés et optimisés s'explique par le léger changement de composition lié à la volatilisation du phosphore et du germanium pendant la synthèse. Par ailleurs on peut voir que la  $T_g$  diminue quand la quantité de phosphore augmente dans le verre (de 1100°C pour SPG\_10P à 1025°C pour SPG\_20P), ce qui est cohérent avec la diminution de la proportion en silice, élément le plus réfractaire de la composition. Enfin l'optimisation du procédé de fabrication permet d'augmenter la  $T_g$  des verres, ce qui les rend plus compatibles avec le procédé de fibrage avec de la silice comme gaine de la fibre optique. On peut supposer que trois cycles à 1700°C permettent de polymériser le réseau vitreux de manière plus homogène et plus efficace que dans les verres de synthèses simplifiée ou préliminaire.

**Tableau III.5 : Coefficients de dilatation thermique et températures de transition vitreuse des verres SPG.**

Verre	Selon le protocole	$\alpha_L$ , $\text{K}^{-1}$	$T_g$ , °C
SPG_10P	Simplifié	-	1020
	Optimisé	$4.52 \cdot 10^{-6}$	1100
SPG_20P	Simplifié	-	985
	Optimisé	$5.59 \cdot 10^{-6}$	1025

### Caractérisation optique

Les spectres de transmission des verres SPG\_10P et SPG\_20P sont présentés sur la **Figure III.17 (a)**. Ils ont été acquis à l'aide d'un spectromètre (VARIAN Casy 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometre) sur des échantillons de 1.11 mm d'épaisseur. Les photos de ces échantillons présentées en **Figure III.17 (b, c)**. On note que les courbes de transmission comportent toute les deux un saut à 800 nm qui est dû à un changement de détecteur et de réseau dans le spectromètre.



**Figure III.17 :** (a) Spectres de transmission des verres SPG\_10P et SPG\_20P d'épaisseur 1.11 mm et les images d'échantillons des verres (b) SPG\_10P et (c) SPG\_20P.

Pour les deux verres on ne distingue pas de pic d'absorption à 1380 nm correspondant au groupement hydroxyle  $\text{OH}$ . Cela nous indique que la préparation des précurseurs est un moyen efficace pour limiter l'incorporation d'eau dans la structure du verre. Les deux spectres suivent la même tendance de transmission de la lumière. Il est également intéressant de remarquer que le verre SPG\_10P présente une transmission de  $\sim 77\%$  entre 800 et 2000 nm alors que le verre SPG\_20P présente une transmission de  $\sim 88\%$  sur la même gamme de longueurs d'ondes. Cette différence de transparence peut s'expliquer par la présence de bulles dans le verre contenant moins de phosphore. Ces bulles constituent des interfaces propices à la diffusion de la lumière et réduisent rapidement la transparence du verre. Enfin, la valeur de transparence mesurée sur le verre SPG\_20P peut être mise en relief par comparaison avec la silice pure, qui présente une transmission maximale de l'ordre de 92 %. Nos verres SPG présentent donc une transparence compatible avec la réalisation d'une fibre optique aux pertes limitées.

## Conclusion et perspective

L'objectif de ce chapitre était de mener à bien l'étude complète, de la conception à la synthèse d'un verre aux caractéristiques optiques originales pour une application aux fibres optiques. Il a été alors indispensable de définir et de mettre au point un protocole optimisé de synthèse et de caractérisation (matériaux et optique) de ces verres, protocole qui n'existait pas à Xlim. La première partie de cette étude s'est concentrée sur la démonstration de faisabilité de fabrication d'un verre « générique »



et son utilisation afin de réaliser une fibre optique. L'ensemble de la chaîne, de la fabrication à la caractérisation des matériaux vitreux a été mise en place, et ce en collaboration étroite avec le SPCTS. Ce protocole de réalisation a été validé et a également permis de mettre en évidence les optimisations nécessaires des différentes étapes de synthèse et de caractérisation. Une étude complète du système ternaire  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  a alors été réalisée et a permis de montrer un fort effet du pourcentage de phosphore sur les propriétés du verre (coloration, viscosité, contraintes thermiques, etc.). L'étude de ce système ternaire réalisé par Melt – Quenching a permis de dégager deux verres SPG\_10P et SPG\_20P qui sont de bons candidats pour une application fibre optique. Ces deux compositions qui intègre un fort volume de phosphore (au-delà de ce qui a déjà été publié sur ce type de verre) ont été fabriquées et caractérisées (chimiquement et optiquement).

# Bibliographie

- [Bubnov\_2004] M. M. Bubnov, « Highly doped silica-based fibers for nonlinear applications », European Conference on Optical Communication, 2004.
- [Dorn\_1991] R. Dorn, A. Baumgartner, A. Goth, A. Gutu-Nelle, J. Koppenborg, W. Rehm, R. Schneider, S. Schneider, J. Von Wirth, D. Weber, « 0.27 dB/km attenuation achieved by MSP preform process », J. Lightwave Technology, 9 (6), p. 709-714, 1991.
- [Farroni\_2005] J. Farroni, K. Tankala, A. Carter, N. Jacobson, « Methode of providing an optical fiber having a minimum temperature sensitivity at a selected temperature », Patent US 6904214 B2, 15 pages, 2005.
- [Galeener\_1976] F. L. Galeener, G. Lucovsky « Longitudinal optical vibrations in glasses:  $\text{GeO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  », Phys. Rev. Lett., 37, p. 1474, 1976.
- [Galeener\_1980] F. L. Galeener, « The Raman spectra of detects in neutron bombarded and Ge-rich vitreous  $\text{GeO}_2$  », J. Non-Cryst. Solids, 40 (1-3), p. 527-533, 1980.
- [Galeener\_1982] F. L. Galeener, « Planar rings in glasses », Solid State Communications, 44 (7), p. 1037-1040, 1982.
- [Henderson\_1985] G. S. Henderson, G. M. Bancroft, M. E. Fleet, « Raman spectra of gallium and germanium substituted silicate glasses: variations in intermediate range order », Am. Minerals, 70, p. 946-960, 1985.
- [Henderson\_2009] G. S. Henderson, D. R. Neuville, B. Cochain, L. Cormier, « The structure of  $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$  glasses and melts: A Raman spectroscopy study », J. Non-Cryst. Solids, 355, p. 468-474, 2009.
- [Huang\_2013] Y. C. Huang, C. N. Liu, Y. S. Lin, J. S. Wang, W. L. Wang, F. Y. Lo, T. L. Chou, S. L. Huang, W. H. Cheng, « Fluorescence enhancement in broadband Cr-doped fibers fabricated by drawing tower », Opt. Express, 21 (4), p. 4790-4795, 2013.
- [Kracek\_1930] T. Kracek, « The cristobalite liquids in the alkali oxide-silica systems and the heat of fusion of cristobalite », J. Mater. Sci., 52, p. 1436-1442, 1930.
- [Kudinova\_2013] M. Kudinova, S. Leparmentier, J. L. Auguste, G. Humbert, G. Delaizir, A. Passelergue, P. O. Martin, « Etude et préparation de fibres optiques multimatériaux à base de verre de silice fortement dopé en phosphore et germanium », Journée Nationales d'Optique Guidée, 2013.
- [Le Losq\_2012] C. Le Losq, « Rôle des éléments alcalins et de l'eau sur les propriétés et la structure des aluminosilicates fondus et vitreux : implications volcanologiques », Manuscrit de thèse, Université de Paris Diderot (Paris 7), 611 pages, 2012.

- [Lee\_2006] E. T. Y. Lee, E. R. M. Taylor, « Optical and thermal properties of binary calcium phosphate and barium phosphate glasses », *Opt. Materials*, 28, p. 200-206, 2006.
- [Malinovsky\_1986] V. K. Malinovsky, A. P. Sokolov, « The nature of Boson peak in Raman scattering in glasses », *Solid State Communications*, 57 (9), p. 757-761, 1986.
- [Micoulaut\_2006] M. Micoulaut, L. Cormier, G. S. Henderson, « The structure of amorphous, crystalline and liquid  $\text{GeO}_2$  », *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, p. R753-R784, 2006.
- [Mysen\_1982] B. O. Mysen, L. W. Virgo, F. A. Seifert, « Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses », *Am. Mineralogist*, 67, p. 686-695, 1982.
- [Noons\_2008] R. E. Noons, R. Devonshire, T. V. Clapp, S. M. Ojha, O. McCarthy, « Analysis of waveguide silica glasses using Raman microscopy », *J. Non-Cryst. Solids*, 354, p. 3059-3071, 2008.
- [Saissy\_1979] A. Saissy, J. Botineau, A. Azema, F. Gires, « Diffusion Raman spontanée dans  $(\text{P}_2\text{O}_5)_x\text{-(SiO}_2\text{)}_{1-x}$  et  $(\text{B}_2\text{O}_3)_x\text{-(SiO}_2\text{)}_{1-x}$  », *J. Physique Lett.*, 40 (14), p. 355-358, 1979.
- [Sarnthein\_1997] J. Sarnthein, A. Pasquarello, R. Car, « Origin of the high-frequency doublet in the vibrational spectrum of vitreous  $\text{SiO}_2$  », *Science*, 275, p. 1925-1927, 1997.
- [Sharma\_1981] S. K. Sharma, J. F. Mammone, M. F. Nicol, « Raman investigation of ring configurations in vitreous silica », *Nature*, 292, p. 140-141, 1981.
- [Sharma\_1984] S. K. Sharma, D. W. Matson, J. A. Phillpotts, T. L. Roush, « Raman study of the structure of glasses along the join  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  », *J. Non-Cryst. Solids*, 68 (1), p. 99-114, 1984.
- [Sharma\_1994] S. K. Sharma, T. F. Cooney, S. Y. Wang, « Structure of alkali-silicate and Germania glasses at high temperature and pressure », *J. Non-Cryst. Solids*, 179, p. 125-134, 1994.
- [Shibata\_1981] N. Shibata, M. Horigudhi, T. Edahiro, « Raman spectrum of binary high-silica glasses and fibres containing  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$  », *J. Non-Cryst. Solids*, 45, p. 115-126, 1981.
- [Taraskin\_1997] S. N. Taraskin, S. R. Elliott, « Nature of vibrational excitations in vitreous silica », *Phys. Rev. B (Condensed Matter)*, 56 (14), p. 8605-8622, 1997.
- [Tien\_1962] T. Y. Tien, F. Hummel, « The System  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  », *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, p. 422-424, 1962.
- [Umari\_2002] P. Umari, A. Pasquarello, « Modeling of the Raman spectrum of vitreous silica: concentration of small ring structures », *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 316-317, p. 572-574, 2002.
- [Van Wazer\_1958] J. R. Van Wazer, « Phosphorus and its compounds », vol. 1, Wiley (Interscience), New York, 954 pages, 1958.
- [Weber\_2002] M. J. Weber, « Handbook of optical materials », CRC Press, 536 pages, 2002.
- [Xiao\_2011] Z. Xiao, J. Zhou, Y. Wang, M. Luo, « Microstructure and properties of  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glass-ceramics », *JThe Open Materials Science Journal*, 5, p. 45-50, 2011.

# Développement des fibres optiques vitrocéramiques

---

## Sommaire

---

<b>1.</b>	<b>Les fibres vitrocéramiques : Quels intérêts ? .....</b>	<b>141</b>
<b>2.</b>	<b>Matrice vitrocéramique <math>\text{MgSiO}_3</math> .....</b>	<b>150</b>
2.1.	Fibre vitrocéramique à partir de la matrice $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ .....	150
2.2.	Différentes méthodes de préparation / fabrication du matériau initial .....	156
2.3.	Fabrication et caractérisation des fibres vitrocéramiques .....	159
2.4.	Caractérisation de la fibre SM_P_V .....	164
2.5.	Conclusion et perspective .....	166
<b>3.</b>	<b>Matrice vitrocéramique <math>\text{ZnGa}_2\text{O}_4</math> .....</b>	<b>167</b>
3.1.	Caractéristiques et performances des vitrocéramiques massives .....	168
3.2.	Fabrication de la fibre vitrocéramique .....	172
3.3.	Caractérisation de la fibre SNZG .....	173
3.4.	Conclusion et perspective .....	179
	<b>Conclusion .....</b>	<b>180</b>
	<b>Bibliographie .....</b>	<b>182</b>



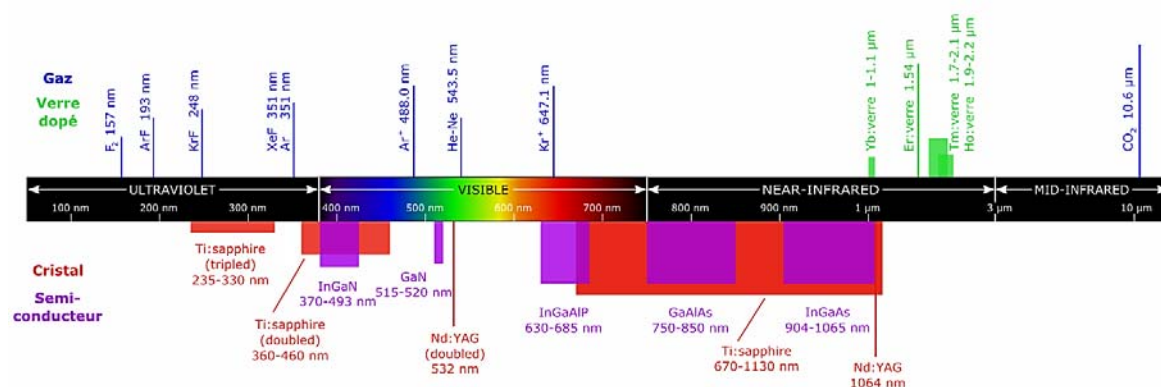
Dans ce chapitre nous parlerons des fibres vitrocéramiques et leurs applications dans les domaines des amplificateurs et des lasers à fibre. On définira une fibre vitrocéramique comme étant une fibre comportant des nanoparticules dans le cœur. Nous présenterons leurs avantages par rapport aux lasers à fibre existants ainsi que les limitations des matrices vitreuses pour les applications souhaitées. La faisabilité d'élaboration de fibres vitrocéramiques par le procédé MPIT sera montrée lors de la réalisation de la première fibre vitrocéramique comportant des cristaux de  $\text{MgSiO}_3$  (matrice initiale du cœur  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ). La taille des cristaux l'un des paramètres cruciaux de ce type de fibre sera étudiée en fonction de différents procédés de préparation du matériau, et à l'issue du fibrage. Fort de ces premiers résultats obtenus, une collaboration a vu le jour entre le CEMHTI à Orléans, le SPCTS et Xlim à Limoges pour réaliser une fibre basée sur la matrice  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  incluant des cristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  et possédant un degré élevé de cristallisation. Les premiers résultats de ce projet ANR (FOCAL) obtenus dans le cadre de la fin de ma thèse sont présentés dans ce chapitre et font l'objet désormais de la thèse de D. Pomarede. Ces résultats ont permis également de mieux quantifier l'effet de diffusion du silicium de la gaine vers le cœur de la fibre.

## 1. Les fibres vitrocéramiques : Quels intérêts ?

Aujourd'hui, le marché des lasers (*Figure IV.1*) est composé principalement des :

- lasers à gaz, par exemples ArF émission à 193 nm, He :Ne (en vert) à 543.5 nm,  $\text{CO}_2$  à 10.6  $\mu\text{m}$  ;
- lasers à fibre optique à cœur de silice amorphe dopée par des ions luminescents, par exemple verre de silice dopé  $\text{Er}^{3+}$  émission à 1.54  $\mu\text{m}$  ;
- lasers à semi-conducteur, par exemple InGaAs émission à 904 – 1065 nm ;
- lasers à monocristaux, par exemples YAG : $\text{Nd}^{3+}$  ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  dopé  $\text{Nd}^{3+}$ ) émission à 1064 nm et Ti :Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopé  $\text{Ti}^{4+}$ ) 670 – 1130 nm.

Les lasers à fibre possèdent plusieurs avantages par rapport aux lasers à l'état solide : la compacité, la gestion thermique simplifiée, l'efficacité optique et la qualité de faisceau plus élevée, ainsi qu'un accès aux environnements difficiles et une utilisation simplifiée grâce à leurs tailles réduites et leurs flexibilités. Les fibres originales avec des motifs spéciaux (large cœur, double gaine, etc.) peuvent élever la puissance de système laser à fibre. Néanmoins, ces fibres deviennent de plus en plus complexes à utiliser lorsque la puissance augmente.



*Figure IV.1 : Schéma de positionnement des longueurs d'onde d'émission des lasers.*

### Limitations des verres de silice

Les fibres optiques à base de silice vitreuse ont un grand intérêt dans les domaines des transmissions optiques, de l'amplification pour les télécommunications, des lasers à fibre de forte puissance, etc. Cela s'explique par les qualités intrinsèques de la silice (stabilité chimique et mécanique, propriétés thermique et optique, et coût des matières premières). Cependant, la silice vitreuse possède des caractéristiques limitant son utilisation dans l'ensemble du domaine spectral :

- Faible solubilité des ions luminescents (des ions terres rares (TR) ou des métaux de transition), c'est-à-dire possédant un nombre de transitions radiatives limité [Arai\_1986] ;
- Energie de phonons élevée (favorise des transitions non-radiatives et inhibe l'efficacité quantique d'émission de certaines transitions optiques) ;
- Transmission optique limitée jusqu'à 2 – 2.5 μm ;
- Faible coefficient non-linéaire par rapport à d'autre matrice verre.

Certains de ces inconvénients peuvent être contournés afin d'améliorer les performances des fibres. Par exemple, l'ajout d'alumine dans le verre composant le cœur, permet d'augmenter la solubilité aux ions luminescents et accroître la puissance délivrée par le laser.

Dans d'autres cas, il peut être préférable d'utiliser d'autres compositions. En effet, les mêmes ions luminescents dans différents verres peuvent présenter différentes longueur d'onde et largeurs de bandes d'émissions [Quimby\_1999], [Yang\_2003]. De mêmes différents verres auront différentes énergies de phonons, différentes fenêtres de transmission et présenteront des effets non-linéaires différents. Cependant l'utilisation de ces nouvelles compositions peut donner lieu à quelques inconvénients. Par exemple, les fibres optiques à base des verres fluorés, comme ZBLAN (ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF), sont assez fragiles et présentent une stabilité chimique limitée (hygroscopicité).

Dans ce contexte il apparaît nécessaire de proposer une autre famille de matériaux pour les lasers à fibre alliant les propriétés optiques et spectroscopiques d'un cristal et les propriétés thermiques et mécaniques d'un verre. Une des alternatives intéressantes est l'utilisation des fibres

optiques à cœur vitrocéramique ou céramique [Ikesue\_2008]. La fabrication des fibres à cœur vitrocéramique ou céramique ressemble à celle de fibres à cœur vitreux, et est beaucoup plus simple que la fabrication des monocristaux massifs ou fibrés. Malgré tout, cela requière la mise en place de technique de fabrication hors norme afin de réaliser de telle structure hybride.

### Avantages des fibres vitrocéramiques

Les principaux avantages des fibres vitrocéramiques :

- Spectroscopie :
  - Section efficace d'émission très intense par rapport aux verres ;
  - Modification de la largeur de la bande d'émission ;
  - Position des pics d'émission des ions luminescents dépendant de l'environnement (matrice cristalline) ;
  - Temps de vie d'émission plus important ;
- Energie de phonons plus petite permettant d'obtenir une meilleure efficacité quantique ;
- Valence des ions luminescents (pour les TR ou les métaux de transition) ;
- Modification de structure permet d'éviter l'effet photo-noircissement ;
- Meilleures propriétés mécaniques et facilité de mise en forme ;
- Coût relativement faible par rapport aux monocristaux ;
- Gestion thermique plus simple que dans les monocristaux ;
- Construction simple, compacité et accès aux environnements difficiles.

Tous ces avantages font des fibres vitrocéramiques et céramiques de bonnes candidates pour l'amplification laser, notamment pour les lasers à fibre.

### Méthode d'insertion des nanoparticules / nanocristaux dans une fibre optique

Les 3 méthodes principales d'insertion des nanoparticules ou des nanocristaux sont présentées dans le *Tableau IV.1*.

**Tableau IV.1 :** Comparaison des trois méthodes d'insertion des nanoparticules ou des nanocristaux dans une fibre optique.

Méthode d'insertion	Détails de la méthode	Inconvénient
Traitement thermique supplémentaire de la fibre optique [Tick_2000] (ou l'irradiation laser des fibres [Ohara_2009])	Après étirement de la fibre à cœur vitreux, la fibre subit une étape de traitement thermique supplémentaire. Comme dans le cas de vitrocéramique massive, il y a les étapes de nucléation et de croissance de phase cristalline	– Le processus de fabrication doit être adapté pour inclure ce traitement thermique supplémentaire (vitesses de fibrage, application du revêtement de protection en <i>post processing</i> sachant que $T_{\text{traitement thermique}} \gg T_{\text{fusion de polymère}}$ )



## 1. Les fibres vitrocéramiques : Quels intérêts ?

Méthode d'insertion	Détails de la méthode	Inconvénient
Céramisation pendant le fibrage	Si la température de transition vitreuse du verre est proche de la température de cristallisation de la phase d'intérêt, et la vitesse de trempe (dans le cas du fibrage, vitesse d'étirement) est adaptée, la cristallisation du verre dans le cœur peut être spontanée	– Le contrôle de la taille des cristaux est plus compliqué, mais peut être géré par la composition initiale du matériau et les paramètres de fibrage (il faut prendre en compte, l'effet de diffusion des espèces contenues dans la gaine)
Insertion dans la préforme [Blanc_2011]	Pendant la préparation de la préforme par MCVD, les nanocristaux sont synthétisés dans le cœur de la préforme.	– Après l'étirement de la préforme, les nanocristaux synthétisés peuvent devenir amorphe et disparaître, $T_{\text{fibrage}} \gg T_{\text{fusion de nanocristaux}}$

### Caractérisation des fibres vitrocéramiques

Pour les fibres vitrocéramiques l'un des défis concerne la caractérisation des nanoparticules ou des nanocristaux au cœur de la fibre optique. Les techniques les plus courantes sont :

- Caractérisation directe de la structure, la composition et la taille :
  - DRX, Spectroscopie Raman ;
  - Microscopie (MEB et MET) ;
- Caractérisation indirecte par l'absorption, la fluorescence, etc.

Malgré l'existence de ces techniques, il reste difficile de caractériser des nanoparticules dans le cœur des fibres vitrocéramiques. En effet, les nanoparticules de taille  $\sim 10 - 100$  nm représente 1 – 10 % de la fraction volumique du cœur (diamètre du cœur  $\sim 10$   $\mu\text{m}$ ), le cœur, lui-même représente  $\sim 1$  % du volume total de la fibre (diamètre de la fibre  $\sim 125$   $\mu\text{m}$ ) [Neuville\_2013]. Même s'il est possible de caractériser les nanoparticules dans la préforme, le fibrage joue un rôle important sur les propriétés structurales et spectroscopiques du matériau et nécessite donc la mise en œuvre d'une métrologie sur fibre.

### Effet de taille des nanoparticules sur les pertes optiques

La présence des nanoparticules au sein du cœur de la fibre optique induit des pertes optiques supplémentaires liées à la diffusion Rayleigh (voir le paragraphe 2.3. de Chapitre I). Il est possible d'utiliser la formule de Rayleigh pour déterminer la taille « acceptable » des nanoparticules pour limiter les pertes optiques ( $\alpha_{\text{Rayleigh}}$ ) induites [Bohren\_1983] :

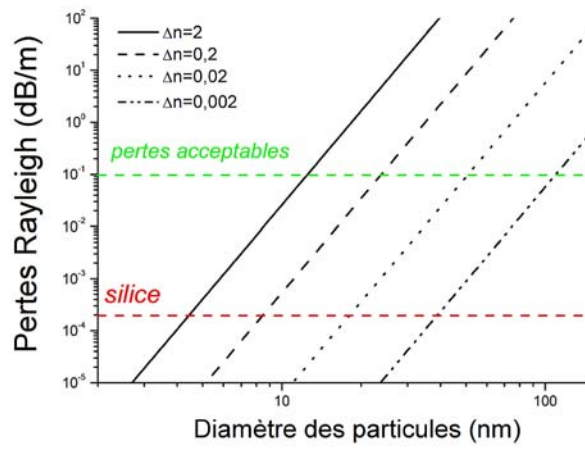
$$\alpha_{\text{Rayleigh}}(\text{dB/m}) = 4.34 \cdot C_{\text{Rayleigh}} \cdot N \cdot \Gamma \quad (\text{IV.1})$$

où  $N$  est la densité de particules ( $\text{m}^{-3}$ ),  $\Gamma$  est le facteur de recouvrement entre le mode de propagation et la zone de la fibre contenant les nanoparticules, et  $C_{\text{Rayleigh}}$  est le coefficient de diffusion Rayleigh ( $\text{m}^2$ ) [Bohren\_1983] :

$$C_{\text{Rayleigh}} = \frac{(2\pi)^5}{48} \cdot \frac{d^6}{\lambda^4} \cdot n_m^4 \cdot \left( \frac{n_n^2 - n_m^2}{n_n^2 + 2 \cdot n_m^2} \right)^2 \quad (\text{IV.2})$$

où  $d$  est le diamètre de la nanoparticules ( $m$ ),  $n_m$  et  $n_n$  sont respectivement les indices de réfraction de matériau et de la nanoparticule à la longueur d'onde considérée  $\lambda$  ( $m$ ).

En utilisant les équations (IV.1) et (IV.2) les pertes Rayleigh peuvent être calculées pour différentes tailles des particules. Un exemple de dépendance des pertes Rayleigh en fonction de la taille des particules est présenté sur la **Figure IV.2** [Neuville\_2013]. A la longueur d'onde de 1550 nm, pour une densité de particules de  $10^{20} \text{ m}^{-3}$ , en fixant les quatre différences indices  $\Delta n = n_m - n_n$ , et en tenant compte de l'application finale des fibres vitrocéramiques (dans les domaines de lasers, d'amplifications, de sources de lumière, etc.), nous pouvons considérer qu'une atténuation de 0.1 dB/m est acceptable.



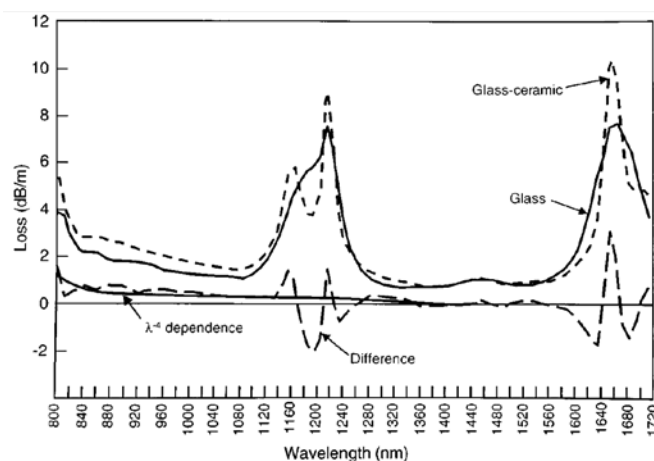
**Figure IV.2** : Dépendance des pertes Rayleigh de diamètre des particules, calculées par équation (IV.1) pour une longueur d'onde de 1550 nm et une densité de particules de  $10^{20} \text{ m}^{-3}$ , [Neuville\_2013]. La ligne rouge représente l'atténuation minimale de silice, et la ligne verte l'atténuation acceptable des fibres vitrocéramiques.

Grâce à l'équation de Rayleigh, il est possible de voir l'influence du diamètre et de l'indice de réfraction des nanoparticules insérées, aussi que de différence d'indice de réfraction entre le matériau et les nanoparticules sur les pertes optiques de la fibre vitrocéramique.

### Histoire de développement des fibres vitrocéramiques

La première fibre vitrocéramique a été fabriquée en 1998 par Tick [Tick\_1998] à partir de la cristallisation du verre oxyfluoré ( $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{AlO}_{3/2}\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}17\text{PbF}_2\text{-}4\text{YF}_3\text{-}5\text{ZnF}_2$  dopé 500 ppm de  $\text{TmF}_3$ ). Ces recherches ont commencées par les études structurales et spectroscopies du matériau massif [Tick\_1995] et en utilisant le nouveau type de matrice vitrocéramique transparente découverte par Wang [Wang\_1993]. L'avantage spectroscopique de cette nouvelle matrice vitrocéramique dopée  $\text{Pr}^{3+}$  a été démontré par comparaison avec un verre dopé à basse énergie de phonon de type ZBLAN grâce à l'encapsulation d'ions de TR dans les cristaux. Pour cette première fibre vitrocéramique les pertes optiques ont été mesurées autour de 1 dB/m pour 1300 – 1600 nm (**Figure IV.3**)

[Tick\_1998]. Tick a démontré l'effet négligeable de la présence des nanocristaux au cœur de la fibre optique pour la propagation de la lumière.



**Figure IV.3 :** Pertes optiques mesurées par cut-back sur 3 m de la fibre vitrocéramique et de la fibre vitreuse parente. La figure montre également la différence des pertes entre la fibre vitrocéramique et la fibre vitreuse pour quantifier l'effet des cristaux sur les pertes de propagation, [Tick\_1998].

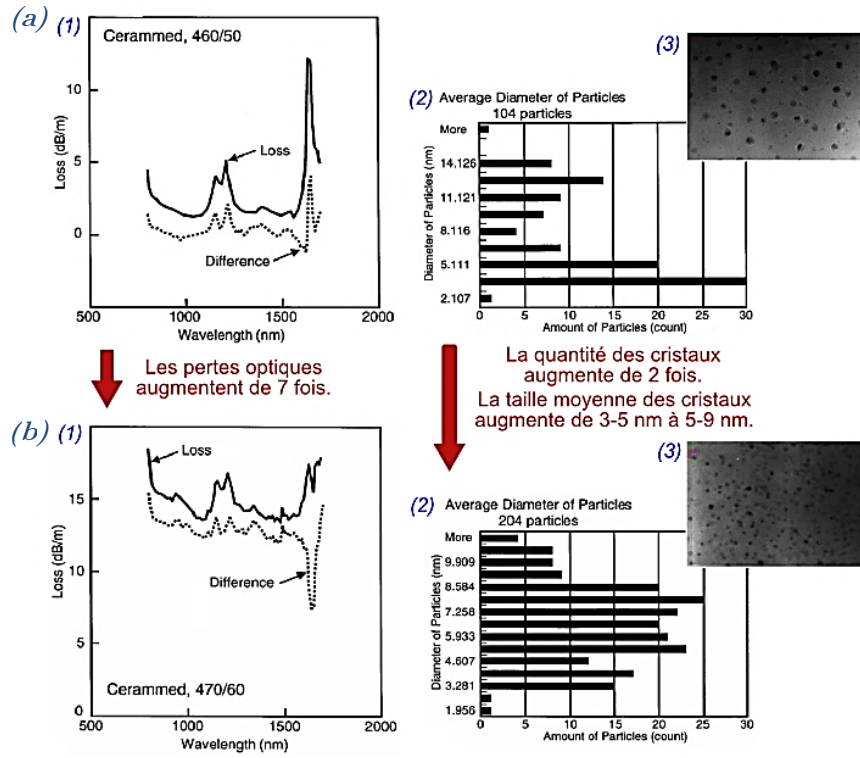
En 1998 Tick a formé quatre conditions nécessaires pour la propagation de la lumière dans une fibre vitrocéramique [Tick\_1998] :

- La taille des particules ne doit pas dépasser 15 nm ;
- La distance entre les particules doit être compatible avec la taille des particules ;
- La distribution en taille des particules doit être étroite ;
- Les particules ne doivent pas former d'agrégats.

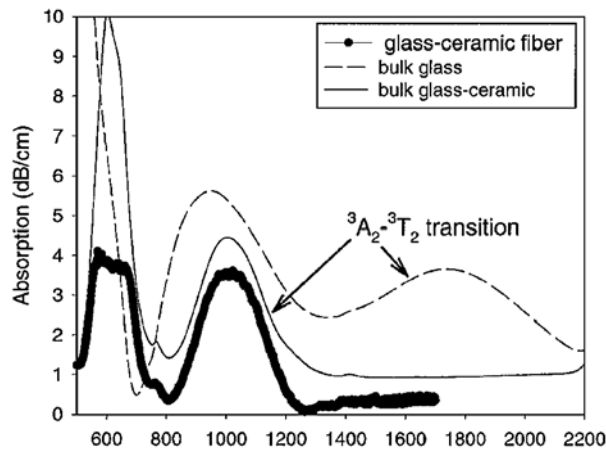
Ensuite au début d'année 2000 Tick [Tick\_2000] a montré une méthode de fabrication de ces fibres vitrocéramiques : les fibres ont été étirées par la méthode du Double Creuset en chauffant les verres du cœur et de la gaine à 1000°C ; ensuite, les fibres obtenues ont subi une étape de cristallisation (traitement thermique) avec la cristallisation de la phase  $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2\text{-YF}_3$ . Les fibres vitrocéramiques obtenues ont été caractérisées afin d'évaluer l'influence de la tailles et de la distribution en taille des nanocristaux, de la distances entre les particules et du pourcentage volumique en particules sur les pertes optiques (Figure IV.4).

Samson a poursuivi les travaux de Tick sur la même composition de vitrocéramique dopée  $\text{Nd}^{3+}$ . Il a constaté que l'efficacité de la fibre vitrocéramique était comparable à celles des verres parents [Samson\_2001]. Autrement dit, la présence des cristaux au cœur de la fibre optique ne présente pas d'effet négatif sur les propriétés de luminescence.

L'efficacité spectroscopique de fibre vitrocéramique a été démontrée pour la première fois en 2002 par Samson [Samson\_2002] à partir d'une composition du verre  $\text{SiO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O}$  dopé  $\text{Ni}^{2+}$  où les  $\text{Li}(\text{Ga,Al})_5\text{O}_8$  et  $\gamma\text{-(Ga,Al)}_2\text{O}_3$  cristallisent. Il a également montré la possibilité de reproduire une bande d'absorption propre à une vitrocéramique massive dans une fibre vitrocéramique où l'efficacité quantique de  $\text{Ni}^{2+}$  atteint  $\sim 70\%$  (Figure IV.5).



**Figure IV.4 :** Résultats de caractérisation des fibres vitrocéramiques obtenues par le traitement thermique des fibres vitreuses ( $30\text{SiO}_2\text{-}15\text{AlO}_{3/2}\text{-}29\text{CdF}_2\text{-}17\text{PbF}_2\text{-}4\text{YF}_3\text{-}5\text{ZnF}_2$  dopé 500 ppm de  $\text{TmF}_3$ ) à  $460^\circ\text{C}$  pendant 50 min (a) et à  $470^\circ\text{C}$  pendant 60 min (b). Où (1) le spectre des pertes optiques pour la fibre vitrocéramique et la différence des pertes optiques avec la même fibre vitreuse, (2) la distribution de taille des particules et (3) l'image MET, [Tick\_2000].



**Figure IV.5 :** Spectres d'absorption de verre, de vitrocéramique massive et de fibre vitrocéramique dopés 0.5 % mas.  $\text{Ni}^{2+}$  avec la transition  $^3A_2/^3T_2$  déplacée pour les vitrocéramiques, [Samson\_2002].

## 1. Les fibres vitrocéramiques : Quels intérêts ?

Dès lors, de nombreuses études ont été faites sur les matériaux vitrocéramiques pour une application possible dans le domaine des fibres optiques (*Tableau IV.2*) mais également sur la fabrication de fibres vitrocéramiques (*Tableau IV.3*).

*Tableau IV.2 : Développement des vitrocéramiques pour l'optique.*

Matrice vitreuse et phase cristalline	Propriété spectroscopique	Application envisageable
SiO <sub>2</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -LiCO <sub>3</sub> , LiGa <sub>5</sub> O <sub>8</sub> :Cr <sup>3+</sup> , $\varnothing_{cr} \sim 20$ nm [ <i>Chen_2014</i> ]	Transmission $\sim 90$ % à 600 nm, phosphorescence à 720 nm de 2 heures ( $\lambda_{ex} \sim 411$ nm)	Phosphorescence de longue durée pour les marqueurs
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -CaO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> :Ce <sup>3+</sup> -Yb <sup>3+</sup> , $\varnothing_{cr} \sim 15 - 40$ nm [ <i>Fang_2014</i> ]	Conversion d'énergie de Ce <sup>3+</sup> à Yb <sup>3+</sup> , émission à 1000 nm, ( $\lambda_{ex} \sim 452$ nm)	Conversion spectrale, rendement de cellules solaires
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -NaF-GdF <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , GdPO <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> -Er <sup>3+</sup> , $\varnothing_{cr} \sim 23$ nm [ <i>Liao_2014</i> ]	Transmission $\sim 80$ %, émission à 380 et 408 nm, ( $\lambda_{ex} \sim 980$ nm)	Upconversion spectrale, laser et fibre optique
WO <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaBWO <sub>6</sub> :Eu <sup>3+</sup> , $\varnothing_{cr} \sim 13$ nm [ <i>Aleksandrov_2014</i> ]	Emission à 570 – 700 nm, ( $\lambda_{ex} \sim 397$ nm)	Laser et fibre optique
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-Li <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> O, Zn <sub>1.7</sub> SiO <sub>4</sub> :Cr <sup>4+</sup> , $\varnothing_{cr} \sim 5$ nm [ <i>Ma_2014</i> ]	Pic d'émission centrée à 1307 nm avec largeur 246 nm, ( $\lambda_{ex} \sim 808$ nm), temps vie 1.97 $\mu$ s	Communication optique
TeO <sub>2</sub> -ZnO-ZnF <sub>2</sub> , ErF <sub>3</sub> , $\varnothing_{cr} \sim 45$ nm [ <i>Miguel_2014</i> ]	Emission à 550 et 650 nm, ( $\lambda_{ex} \sim 801$ nm)	Amplificateur laser, laser upconversion, effet non- linéarité
SiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> :Er <sup>3+</sup> , $\varnothing_{cr} \sim 4$ nm [ <i>Van_2014</i> ]	Emission à 1550 nm, ( $\lambda_{ex} \sim 514$ nm)	Télécommunication, amplification laser
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Li <sub>2</sub> MgSiO <sub>4</sub> :Cr <sup>4+</sup> , [ <i>Zhuang_2014</i> ]	Pic d'émission centrée à 1210 nm avec largeur 230 nm, ( $\lambda_{ex} \sim 800$ nm), temps vie 110 $\mu$ s	Amplificateur laser à fibre
SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-ZnO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Cr <sup>3+</sup> , [ <i>Chenu_2014</i> ]	Transmission de 300 nm à 4 $\mu$ m, pic d'émission centrée à 696 nm avec largeur 230 nm, ( $\lambda_{ex} \sim 410$ nm), temps vie supérieur de 1 heure	Laser à fibre

*Tableau IV.3 : Développement des fibres vitrocéramiques.*

Matrice vitreuse, phase cristalline (cr.) et dopage	Procédé de fabrication	Caractéristiques et propriétés
SiO <sub>2</sub> -AlO <sub>3/2</sub> -CdF <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub> -ZnF <sub>2</sub> , cr. CdF <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub> , 500 ppm TmF <sub>3</sub> , [ <i>Tick_2000</i> ]	Fibrage par la méthode Double creuset, traitement thermique de la fibre à 460°C, 50 min	$\varnothing_{cœur}/\varnothing_{fibre} \sim 5/100$ $\mu$ m, $\varnothing_{cr} \sim 2$ nm, pertes optiques $\sim 2$ dB/m

Matrice vitreuse, phase cristalline (cr.) et dopage	Procédé de fabrication	Caractéristiques et propriétés
SiO <sub>2</sub> -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> O-Li <sub>2</sub> O, cr. Li(Ga,Al) <sub>5</sub> O <sub>8</sub> et γ-(Ga,Al) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.05 % mas. NiO, <i>[Samson_2002]</i>	Préforme par Rod-in-tube, traitement thermique de la fibre à 850°C, 2 heures	$\varnothing_{cr} \sim 10$ nm, perte optique ~ 0.35 dB/cm à 1000 nm, pic d'émission centrée à 1250 nm avec largeur 250 nm, temps vie 1.1 ms, efficacité quantique ~ 70 %
BaO-TiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -CuO, cr. Ba <sub>2</sub> TiGe <sub>2</sub> O <sub>8</sub> et Ba <sub>2</sub> TiSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , 1 % CuO situe dans la première gaine, <i>[Ohana_2009]</i>	Phase vitrocéramique dans la première gaine obtenue par irradiation laser à 1.09 µm et traitement thermique à 700°C	$\varnothing_{cœur}/\varnothing_{gaine1}/\varnothing_{gaine2} \sim 6.5/24.5/125$ µm, $n_{cœur}/n_{gaine1}/n_{gaine2} \sim 1.788/1.784/1.746$
SiO <sub>2</sub> -GeO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , cr. MgO, 100 ppm Er <sup>3+</sup> , <i>[Blanc_2011]</i>	Préforme par MCVD, phase cristalline insérée dans la préforme par le dopage par solution, étirage de la fibre optique	$\varnothing_{cœur}/\varnothing_{fibre} \sim 8/125$ µm, $\varnothing_{cr} \sim 48$ nm, $\Delta n = 1.7 \cdot 10^{-3}$ , pertes optiques ~ 0.4 dB/m à 1350 nm, pic d'émission centrée à 1553 nm avec largeur 44 nm ( $\lambda_{ex} \sim 980$ nm), temps vie 11.7 ms
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CdF <sub>2</sub> -PbF <sub>2</sub> -ZnF <sub>2</sub> , cr. 5 % mas. Ag nanocluster, <i>[Kuznersov_2011]</i>	Fibre fabriquée à partir de verre liquide, traitement thermique de la fibre à 300°C, 5 heures	$\varnothing_{cr} \sim 20$ nm, pertes optiques ~ 0.19 dB/cm à 600 nm, pic d'émission centrée à 650 nm ( $\lambda_{ex} \sim 457$ nm)
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -CaO-PbO-PbF <sub>2</sub> , cr. Er <sub>4</sub> F <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Si <sub>3</sub> , Pb <sub>5</sub> Al <sub>3</sub> F <sub>19</sub> , Er <sub>3</sub> FO <sub>10</sub> Si <sub>3</sub> , 3 % at. YbF <sub>3</sub> et 1 % at. ErF <sub>3</sub> , <i>[Augustyn_2012]</i>	Préforme par Rod-in-tube, fibrage à 740°C, traitement thermique de la fibre à 700°C, 6 heures	$\varnothing_{fibre} \sim 30 - 500$ µm, $\varnothing_{cr} \sim 10$ nm, émission à 1550 nm pour le domaine de laser à fibre
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-K <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+ SiO <sub>2</sub> par la diffusion pendant la fibrage), cr. α-Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , 0.25 % mas. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <i>[Huang_2013]</i>	Préforme par Powder-in- tube, fibrage 2 fois (d'abord les Rods, ensuit la fibre), traitement thermique de la fibre 4 heures à 525°C et 900°C	$\varnothing_{cœur}/\varnothing_{fibre} \sim 10/125$ µm, $\varnothing_{cr} \sim 5$ nm, émission de 900 nm à 1300 nm ( $\lambda_{ex} \sim 980$ nm), densité de puissance 200 pW/nm
SiO <sub>2</sub> - gaine, Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> - cœur monocristalline, cr. Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , 0.1 % at. Ce <sup>3+</sup> , <i>[Liu_2014]</i>	Préforme par Rod-in-tube, étirage de la fibre optique	$\varnothing_{cœur}/\varnothing_{fibre} \sim 16/125$ µm, $\Delta n = 0.25$ pertes optiques ~ 0.54 dB/cm, pic d'émission centrée à 555 nm avec largeur 170 nm ( $\lambda_{ex} \sim 446$ nm), densité de puissance 13.9 nW/nm

Les lasers à fibre possèdent de nombreux avantages par rapport aux autres lasers existants (à gaz, semi-conducteur ou monocristaux). Néanmoins, les lasers fibrés commerciaux sont basés sur des matrices vitreuses qui limitent les propriétés spectroscopiques des ions TR ou des métaux de

transition qu'elles contiennent. Une des alternatives prometteuses est l'utilisation des nanoparticules au sein de ces matrices en fabriquant des fibres dites vitrocéramiques ou céramique. Les études sur le développement des fibres vitrocéramiques sont assez récentes et ont besoin d'approfondissements sur la méthode de fabrication des fibres – afin d'en limiter les pertes de propagation - ainsi que sur la synthèse et l'utilisation de nouvelles matrices vitrocéramiques aux propriétés originales.

## 2. Matrice vitrocéramique $\text{MgSiO}_3$

Cette étude a été réalisée en collaboration entre les laboratoires de recherches LPMC (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée) de l'Université de Nice, LPhiA (Laboratoire de Photonique d'Angers) de l'Université d'Angers, SPCTS (Science des Procédés Céramiques et Traitement de Surface) et Xlim de l'Université de Limoges dans le cadre du projet Sep-Pha soutenu par le GIS Grifon. Elle consiste en une démonstration sur la faisabilité d'élaboration du matériau massif et des fibres vitrocéramiques à base de poudre  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  (SM) utilisant la phase cristalline  $\text{MgSiO}_3$ . La seconde étape vise à l'élaboration de fibres vitrocéramiques avec un dopage d'ions luminescents ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , etc.).

Dans ce cadre, les nanoparticules sont obtenues directement au cours de la fabrication des préformes par MCVD combinée avec la méthode de dopage par imprégnation [Blanc\_2009]. Cette méthode a ses avantages (méthode bien connue dans l'industrie, la fibre vitrocéramique ne nécessite pas de traitement thermique complémentaire), mais aussi des inconvénients assez limitants en ce qui concerne les taux de dopage possibles. En effet le taux de dopage ainsi que le volume en particules cristallisées restent limités à quelques pourcents (moins de 1 % pour le volume de particules cristallisées) [Blanc\_2011]. Afin de s'affranchir de ces limitations, il a été proposé d'utiliser le procédé MPIT développé à Xlim [Leparmetier\_2010] et [Auguste\_2014]. Les recherches expérimentales s'appuieront par ailleurs sur les simulations numériques obtenues par Dynamique Moléculaire faites par le LPhiA.

Ce nouveau type de fibre vitrocéramique va être utilisé dans les domaines des fibres optiques amplificatrices et des lasers à fibres.

### 2.1. Fibre vitrocéramique à partir de la matrice $\text{SiO}_2\text{-MgO}$

Dans cette partie nous montrerons les résultats des recherches sur l'élaboration des fibres vitrocéramiques basées sur le cœur de  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  fabriquées par le procédé MCVD combinée avec la méthode de dopage par imprégnation, ainsi que les limitations propres à ce procédé (travaux du LPMC à Nice). Ensuite, nous présenterons les simulations numériques par la dynamique moléculaire (faites par le laboratoire LPhiA d'Angers) et l'influence du pourcentage de  $\text{MgO}$  sur la séparation des phases, la taille des cristaux et leurs distributions et enfin l'effet sur le dopage. Pour finir, nous

discuterons des performances du procédé MPIT pour l'étude de la séparation des phases et la fabrication des fibres vitrocéramiques  $\text{MgSiO}_3$ .

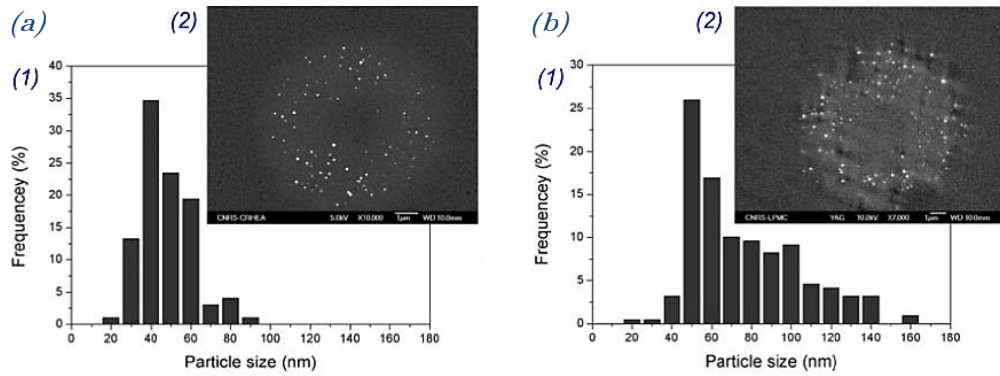
### Etude sur les fibres vitrocéramiques $\text{SiO}_2\text{-MgO}$

Les études réalisées au LPMC ont commencées par la fabrication et l'analyse des fibres avec des nanoparticules diélectrique ( $\text{CaO}$ ) dopées  $\text{Er}^{3+}$  [Blanc\_2009]. Ils ont montré la possibilité de doper des préformes MCVD [MacChesney\_1974] par l'infiltration d'une solution [Townsend\_1987] contenant du  $\text{CaO}$  (la concentration maximale est de 1 mol/L) et l' $\text{Er}_2\text{O}_3$  (la concentration est d'environ 220 ppm). Les cristaux obtenus dans la préforme ont une taille voisine de  $\sim 250$  nm et d'environ  $\sim 100$  nm dans la fibre après l'étirement, et ce avec une densité volumique très faible. La caractérisation spectroscopique confirme l'encapsulation d' $\text{Er}^{3+}$  dans les particules de  $\text{CaO}$ . Cependant, cette fibre possède des pertes optiques trop importantes (supérieur à 100 dB/m) et ce avec un pourcentage de dopage très limité.

Leur étude s'est ensuite portée sur la fabrication des fibres vitrocéramiques à partir de la matrice  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ . Comme précédemment, la préforme a été fabriquée par le procédé MCVD et dopée par l'infiltration d'une solution contenant l' $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 100$  ppm) et le  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (la concentration dans les solutions sont de 0.1 mol/L et 1 mol/L ; la concentration 0.1 mol/L correspond à 0.1 % mol. de Mg dans la fibre). Pour augmenter l'indice de réfraction du cœur, la préforme a été dopée en germanium (1.85 % mol.) et phosphore (0.8 % mol.). La fibre obtenue ( $\varnothing_{\text{cœur}}/\varnothing_{\text{fibre}} \sim 8/125$   $\mu\text{m}$  avec  $\Delta n = 1.7 \cdot 10^{-3}$ ) a été étirée dans une tour de fibrage à environ 2000°C [Blanc\_2011].

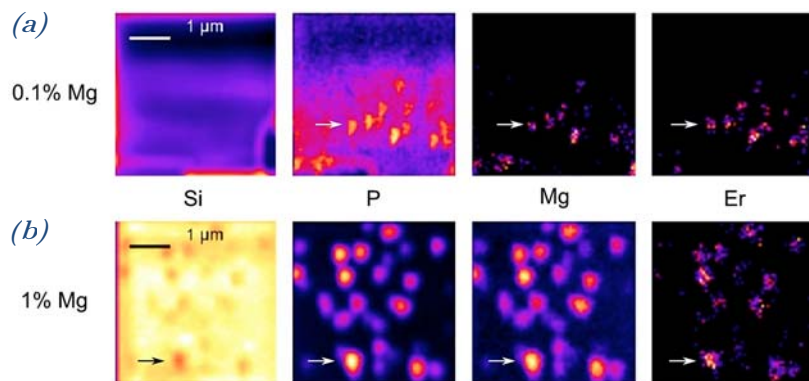
La **Figure IV.6** présente les images MEB des fibres et la distribution de taille des particules dans les fibres fabriquées avec le dopage 0.1 % et 1 % de Mg. La partie centrale du cœur est noire à cause du « creux central d'indice » qui consiste en l'évaporation des dernières couches déposées lors du retreint en fin de procédé MCVD. Pour la fibre avec 0.1 % de Mg la taille moyenne des particules est de 48 nm et la taille maximale ne dépasse pas les 100 nm. Par contre, pour la deuxième fibre, la taille moyenne des particules est de 76 nm (la taille maximale est de 160 nm) avec une distance entre les cristaux de 100 à 500 nm, ce qui explique des pertes optiques importantes, supérieur à 100 dB/m (ce cas ressemble fortement à celui des fibres dopées  $\text{CaO}$  [Blanc\_2009]).





**Figure IV.6 :** Résultats sur les fibres dopées magnésium (a) avec 0.1 % mol. et (b) avec 1 % mol. de Mg. Où (1) distribution de la taille des cristaux, (2) image MEB – BSE correspondant, [Blanc\_2011].

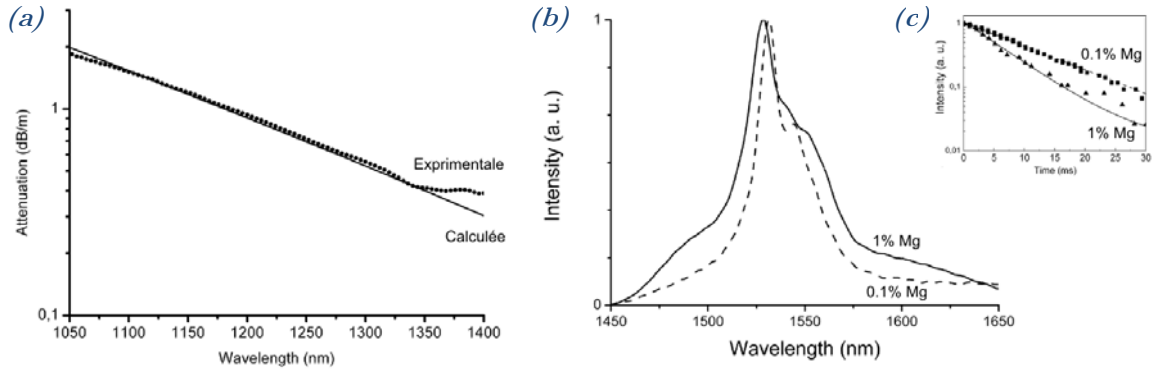
Pour déterminer la composition des cristaux dans le cœur de la fibre, la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS, Secondary Ion Mass Spectrometry)   haute résolution a été utilisée, [Blanc\_2012]. Sur la **Figure IV.7** [Dussardier\_2012] présente les images SIMS ( $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ ) de la partie du cœur de la fibre avec des cristaux avec la distribution des éléments. Les P, Mg et Er sont présents quasiment exclusivement dans la partie cristallisée. Le Ge est homogènement répartit dans le cœur (sauf dans la partie centrale du cœur du fait de l'artefact du procédé MCVD). Avec l'augmentation de la concentration en Mg, on s'attend à ce que la concentration de Si dans les particules diminue. Pour l'échantillon de fibre avec 1 % de Mg, on peut observer que la concentration du Si dans les particules est plus faible que dans le reste du cœur. Cette mesure montre également que l'Er intègre les phases cristallines, avec Mg et P. Cependant, le rôle du phosphore dans la formation des particules n'est pas encore élucidé.



**Figure IV.7 :** Images de distribution spatiale de Si, P, Mg et Er mesurée par SIMS pour les fibres dopées magnésium (a) avec 0.1 % mol. et (b) avec 1 % mol, [Dussardier\_2012].

Les pertes optiques pour la fibre avec 0.1 % de Mg sont présentées sur la [Figure IV.8 \(a\)](#) [Blanc\_2011] et atteignent 0.4 dB/m à 1350 nm (mesurées par la méthode cut-back avec un rayon de courbure de la fibre de plus que 20 cm) et 9 dB/m à 1550 nm. Ces pertes expérimentales correspondent aux pertes calculées par la diffusion de Rayleigh (équations (IV.1) et (IV.2)) et sont compatibles avec l'utilisation prévue (amplification laser). L'augmentation des pertes vers 1400 nm correspond au double de la longueur d'onde de coupure ( $\lambda_c = 700$  nm).

Les modifications des propriétés spectroscopiques d' $\text{Er}^{3+}$  ont été démontrées par les spectres d'émission [Figure IV.8 \(b\)](#) et sur les mesures de temps de vie [Figure IV.8 \(c\)](#) [Blanc\_2011]. Pour l'émission les fibres ont été excitées à 980 nm. Il est intéressant de remarquer qu'avec l'augmentation de la concentration en Mg d'un facteur 10, le FWHM (Full Width at Half Maximum) s'élargit de ~ 50 % (FWHM pour la fibre avec 1 % de Mg est 44 nm). Cette valeur de FWHM est compatible à celle atteinte par une fibre optique avec le cœur vitreux dopé ~ 10 % at. d'alumine [Desurvire\_1994]. Les durées de vie mesurées sont 11.7 et 6.7 ms pour les fibres avec 0.1 % et 1 % de Mg. Finalement, cette étude montre que la nature de l'environnement de la matrice change les propriétés spectroscopiques d' $\text{Er}^{3+}$ .



**Figure IV.8 :** (a) Spectres des pertes optiques expérimentales et calculées pour la fibre avec 0.1 % de Mg. (b) Spectres d'émission des fibres avec 0.1 % et 1 % de Mg ( $\lambda_{exc} = 980$  nm). (c) Spectres de temps de vie des fibres avec 0.1 % et 1 % de Mg ( $\lambda_{ém} = 1550$  nm,  $\lambda_{exc} = 980$  nm), [Blanc\_2011].

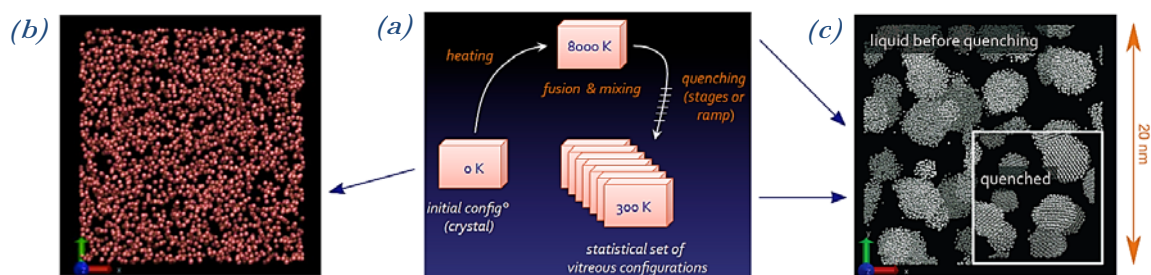
Toutefois, les fibres optiques fabriquées par le procédé MCVD combiné avec la méthode de dopage en solution présentent des nanocristaux de taille moyenne ~ 48 et ~ 78 nm avec de l'Er encapsulé (montré par SIMS). La dépendance des propriétés spectroscopiques de l'Er avec la concentration en Mg a également été montrée. Malheureusement, le dopage en Mg reste trop faible pour montrer une réelle amélioration des propriétés spectroscopiques d'Er (avec 1 % de Mg le FWHM est de 44 nm, mais les pertes optiques sont alors que plus de 100 dB/m). Jusqu'à présent, le dopage maximal en Mg par cette méthode est de 5 % mol. avec la formation de cristaux de taille ~ 500 nm dans la préforme fabriquée [D'Acapito\_2014].

### Simulation numérique par Dynamique Moléculaire

Les simulations numériques ont été réalisées par les chercheurs X. Bidault et S. Chaussedent du LPhiA de l'Université d'Angers avec les paramètres suivants :

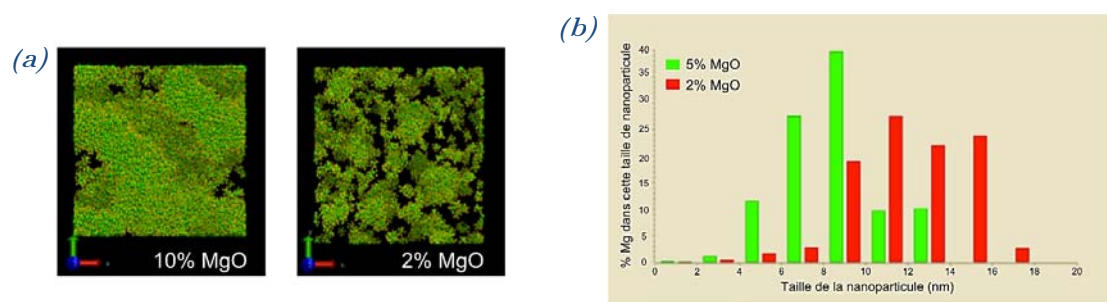
- le système binaire  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  ;
- une cellule cubique de taille  $20 \times 20 \times 20$  nm (ce qui impose un minimum de dopage de MgO dans le système binaire et cette limite est inaccessible par le procédé MCVD combiné avec le dopage par imprégnation) ;
- trois étapes de synthèse : le mélange des précurseurs initial, le matériau fondu et après la trempe (*Figure IV.9 (a)*).

Dans au premier temps, la composition initiale étudiée a été choisie :  $90\text{SiO}_2\text{-}10\text{MgO}$  (% molaire) avec plus que  $6.6 \cdot 10^5$  atomes dans la cellule analysée. Les *Figure IV.9 (b)* et *Figure IV.9 (c)* présentent la distribution des atomes de Mg aux trois étapes de synthèse. Ces résultats ont confirmés que les atomes de Mg dans la matrice silice provoquent la séparation de phases en créant les nanocristaux.



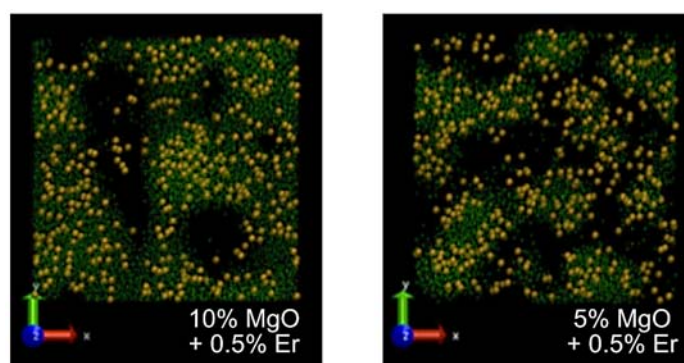
*Figure IV.9 : (a) Schéma des trois étapes de synthèse pour la simulation numérique. La distribution des atomes de Mg à chaque étape : (b) initiale (mélange des précurseurs), (c) dans le liquide fondu et après la trempe du matériau.*

L'étape suivante consiste à **étudier l'influence de la concentration en Mg sur la séparation de phases et sur la taille des cristaux**. Trois compositions avec différents pourcentages de MgO (10, 5 et 2 %) ont été testées. Sur la *Figure IV.10 (a)* est présentée la distribution des cristaux obtenus pour les compositions avec 10 et 2 % de MgO (Mg en vert et Si en jaune) et sur la *Figure IV.10 (b)* est présentée la distribution de taille des cristaux obtenus pour 5 et 2 % de MgO.



**Figure IV.10 :** (a) Distribution des cristaux obtenus pour les compositions avec 10 et 2 % de MgO (Mg en vert et Si en jaune). (b) Distribution des tailles des cristaux obtenus pour 5 et 2 % de MgO.

Sur la **Figure IV.11** est présentée la situation des atomes d'Er dans le matériau par rapport à le placement des atomes Mg pour les compositions avec 10 et 5 % de MgO (la concentration d'Er est identique dans deux cas).



**Figure IV.11 :** Distribution d'Er dans les compositions avec 10 et 5 % de MgO (Mg en vert et Er en marron).

Le **Tableau IV.4** présente la comparaison des résultats pour trois compositions étudiées obtenus par la simulation numérique.

**Tableau IV.4 :** Résultats de simulations numériques par Dynamique Moléculaire – Influence de la concentration en MgO.

Pourcentage de MgO dans la composition initiale (% mol.)		10	5	2
Proportion de MgO introduit dans les nanoparticules (%)		98.8	95.9	81.7
Proportion d'Er dans les nanoparticules (%)		86	68	---
Composition des nanoparticules (% mol.)	SiO <sub>2</sub>	78.7	82.4	87.3
	MgO	21.3	17.6	12.7
	Er	1.2	0.9	---
Taille des nanoparticules (nm)		spinodale	~ 12	~ 8

Avec l'augmentation de la concentration en  $\text{MgO}$  dans la composition initiale, on constate que la taille des nanoparticules ainsi que leurs concentrations en  $\text{Mg}$  et  $\text{Er}$  augmentent. Les atomes d' $\text{Er}$  se situent majoritairement dans les nanocristaux formés. Il faut remarquer que les simulations numériques ne montrent pas la taille réelle des cristaux observés expérimentalement.

### Performance du procédé MPIT pour les fibres vitrocéramique $\text{SiO}_2\text{-MgO}$

La fabrication des fibres vitrocéramiques par le procédé MPIT comporte certain avantage par rapport au procédé MCVD et offre des possibilités de fabrication nouvelles. Nous avons cherché à :

- Démontrer la faisabilité de l'élaboration des fibres vitrocéramiques par MPIT ;
- Accéder à des concentrations en  $\text{Mg}$  plus importantes et non accessible par MCVD ;
- Augmenter la densité volumique des cristaux au cœur de la fibre, ce qui permet d'augmenter les propriétés spectroscopiques du matériau ;
- Améliorer la compréhension de la dynamique de synthèse des nanoparticules et l'influence d'un fibrage sur les nanoparticules ;
- Comparer les résultats expérimentaux et la simulation numérique par Dynamique Moléculaire.

## 2.2. Différentes méthodes de préparation / fabrication du matériau initial

Pour cette étude nous avons utilisé les précurseurs initiaux  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$ . Les précurseurs ont été broyés dans un broyeur planétaire (Retsch PM 100) pendant une heure à 450 tr/min pour en homogénéiser la granulométrie, et séchés dans un four à moufle électrique (Nabertherm P 330) à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 24 heures afin d'enlever l'humidité adsorbée ou les éventuelles impuretés. Les caractéristiques des précurseurs sont présentées dans le *Tableau IV.5*.

*Tableau IV.5 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la matrice  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ .*

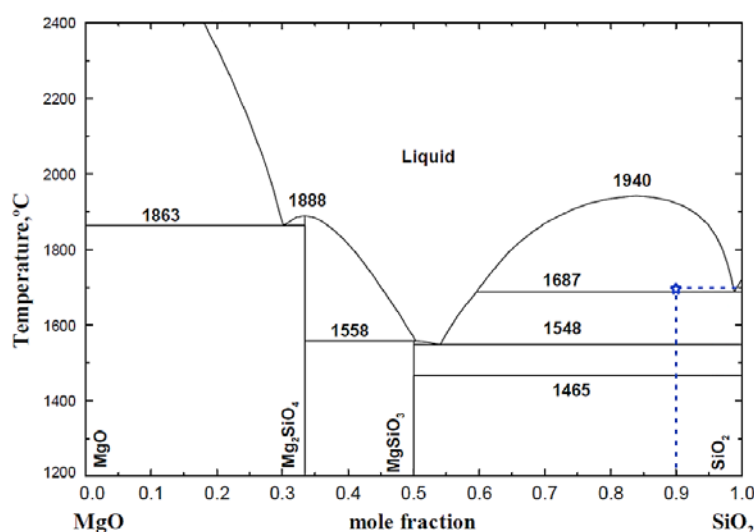
Caractéristique	$\text{SiO}_2$	$\text{MgO}$
Marque	Siltec Fibers SA	Alfa Aesar
Pureté (%)	99.995	99.99
Granulométrie moyenne ( $\mu\text{m}$ )	25.7	19.2
$T_{\text{fusion}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$\sim 1750$	$\sim 2800$

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au système avec 10 % mol. de  $\text{MgO}$  (ce qui représente 10 à 100 fois plus que les études précédentes faites par MCVD) et étudier l'influence du type de synthèse sur la taille des cristaux formés. Les études expérimentales de cette composition peuvent s'appuyer sur les simulations numériques par Dynamique Moléculaire. Le matériau massif

d'un système binaire  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  est assez compliqué à fabriquer, car la température de fusion du mélange est très élevée (environ  $1940^\circ\text{C}$ ). Le diagramme de phase (calculé) du système binaire  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  est présenté sur la **Figure IV.12** [Wu\_1993], [Jung\_2005]. Selon le diagramme de phase, la composition de départ 90  $\text{SiO}_2$ -10  $\text{MgO}$  (% mol.) va, après synthèse, contenir du  $\text{SiO}_2$  (cristobalite ou vitreux) et du  $\text{MgSiO}_3$  (enstatite).

Notre composition 90 %  $\text{SiO}_2$ -10 %  $\text{MgO}$  va être réalisée de trois façons différentes :

- par mélange des poudres des précurseurs ;
- par Melt – Quenching ;
- par Fusion Laser  $\text{CO}_2$ .



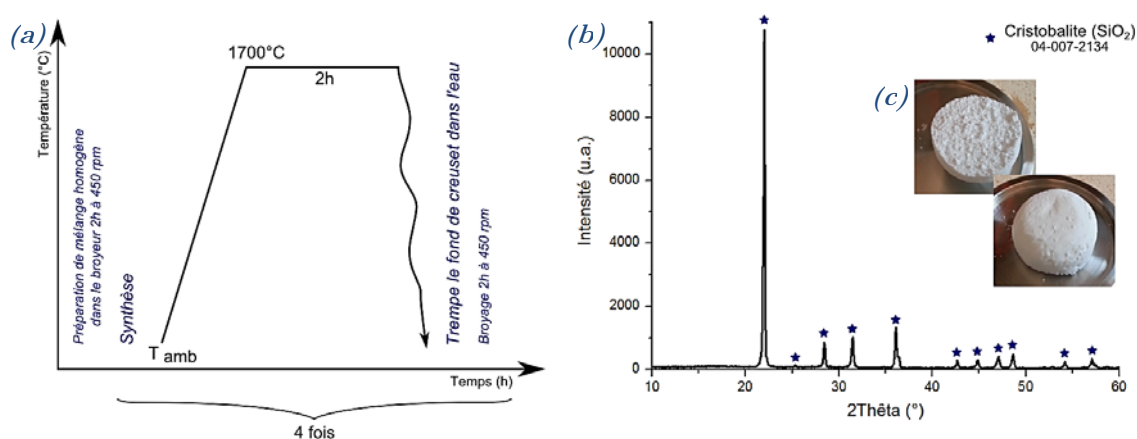
**Figure IV.12 :** Le diagramme de phase (calculé) du système binaire  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ , [Jung\_2005] (étoile bleue présente le positionnement de la composition utilisée pour la synthèse par MQ à  $1700^\circ\text{C}$ ).

#### Méthode de synthèse : Melt – Quenching

A partir des publications sur la synthèse de systèmes ressemblant au notre (50 %  $\text{SiO}_2$ -50 %  $\text{MgO}$  [Shon\_2011],  $\text{SiO}_2\text{-MgO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  [Waclawska\_2006],  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [Dugue\_2012], [Dargaud\_2010],  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [Abel\_2013],  $\text{SiO}_2\text{-MgO-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  [Zhuang\_2014]), nous avons pu choisir le protocole de synthèse adapté à notre composition. La **Figure IV.13 (a)** présente le protocole choisi pour un essai de synthèse par MQ. Les 25 g de mélange de poudres homogènes a été synthétisé dans un creuset de Pt + 2 % Rh dans un four tubulaire résistif (Carbolite  $1800^\circ\text{C}$ ) à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Pour la trempe le fond du creuset est plongé dans l'eau. Le traitement thermique a été réitéré 4 fois, ce qui donne au total 8 heures de synthèse et 10 heures de mélange / broyage. Le matériau obtenu après ce cycle de synthèse ressemble à une poudre consolidée avec quelques particules brillantes (**Figure IV.13 (c)**). La DRX (Bruker D 5000) sur cette poudre montre la présence de  $\text{SiO}_2$  cristallisée en cristobalite uniquement, aucune phase avec le magnésium



est détectée (*Figure IV.13 (b)*). Cela peut-être lié à la création des germes de cristallisation de magnésium pendant la synthèse. Il faut préciser aussi que la limite de détection de la DRX implique que les cristaux dont la taille est inférieure à 5 nm ne donneront pas de pics de diffraction. Les résultats quantitatifs de mesure MEB – EDS (Cambridge Stereoscan 260) confirment la présence d'une phase contenant Mg. En se basant sur la masse des précurseurs présents dans le mélange initial, le rapport  $[\text{Si}/\text{Mg}]$  est 13.43. Les résultats du MEB montrent que le rapport  $[\text{Si}/\text{Mg}]$  est 15.07 avec la précision  $\pm 2$ . Les résultats obtenus peuvent être expliqués par **la création des nanocristaux pendant la synthèse MQ**. Néanmoins la température n'a pas été suffisante pour fondre l'ensemble du mélange.



*Figure IV.13 : (a) Schéma du protocole de synthèse du matériau SM par MQ. (b) Diffractogramme sur la poudre de matériau obtenu par MQ. (c) Images du matériau SM.*

Il s'agit donc d'un échec dans la synthèse de cette composition, mais qui malgré tout, nous a permis de fabriquer **une poudre de cristobalite contenant des nanocristaux riches en magnésium** non détectés par DRX. Pour fabriquer la vitrocéramique visée, on aurait besoin d'utiliser une température de synthèse plus élevée. Le procédé MQ étant limité par la température maximale des fours de synthèse et des creusets, c'est-à-dire d'environ 1700°C, il ne sera pas possible de synthétiser cette vitrocéramique *via* procédé. Cette composition sera malgré tout conservée pour fibrage. Pour confirmer l'effet de la présence des nanocristaux de magnésium formés par le MQ, la même composition sera préparée en suivant seulement les cycles de mélange / broyage (10 heures en totale).

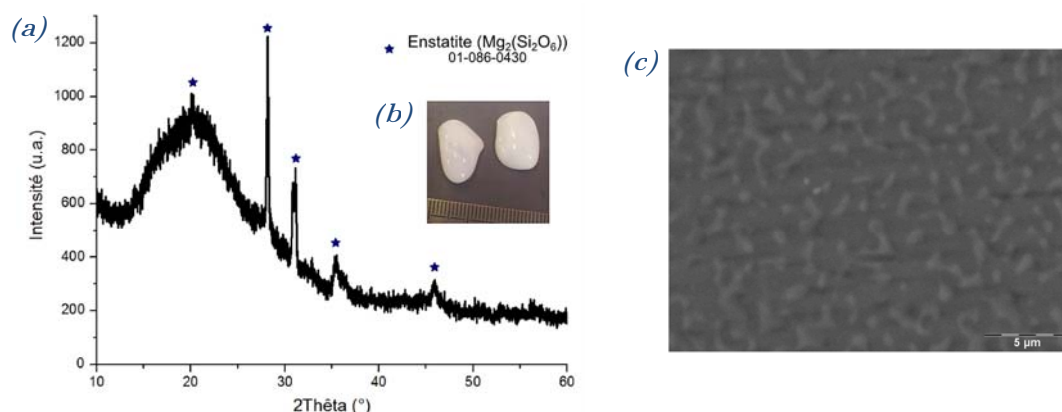
### Méthode de synthèse : Fusion des poudres par laser $\text{CO}_2$

Cette méthode permet de s'affranchir de la limite de température de synthèse imposée par le MQ et de fabriquer la vitrocéramique massive (température maximale de procédé est  $\sim 3000^\circ\text{C}$ ).

Cette synthèse a été faite en collaboration avec l'entreprise Cerinnov Group (Cerlase). La composition initiale est toujours 90 %  $\text{SiO}_2$ -10 %  $\text{MgO}$ . Le protocole de synthèse retenu est celui

présenté dans l'Annexe I.A. Pour ce type de matériau, la synthèse a été faite une seule fois. Le matériau obtenu est opaque et ne contient pas des bulles (*Figure IV.14 (b)*). La DRX sur poudre confirme la présence de cristaux d'enstatite ( $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , soit  $\text{MgSiO}_3$ ) (*Figure IV.14 (a)*). Les résultats de MEB – BSE montrent une **séparation de phase spinodale répartie homogènement dans les billes vitrocéramiques fabriquées** (*Figure IV.14 (c)*).

Ces billes ont été broyées dans un broyeur planétaire pendant 2 heures à 450 tr/min en poudre pour pouvoir exploiter le procédé MPIT.



*Figure IV.14 : (a) Diffractogramme sur poudre de matériau obtenu par Fusion Laser  $\text{CO}_2$ . (b) Images de vitrocéramique SM. (c) Images MEB – BSE de la vitrocéramique massive.*

Grace à cette synthèse nous avons pu confirmer le positionnement du magnésium dans la vitrocéramique de composition 90 %  $\text{SiO}_2$ -10 %  $\text{MgO}$  et aussi dire qu'il n'y a pas d'autres phases cristallines présentes. Les simulations numériques pour cette composition synthétisée à haute température ont également montré la décomposition par séparation de phase spinodale.

## 2.3. Fabrication et caractérisation des fibres vitrocéramiques

Le but de ce paragraphe est d'étudier l'effet de la préparation du matériau initial (pour rappel, mélange simple, MQ et Fusion Laser  $\text{CO}_2$ ) sur la taille des cristaux dans les fibres optiques.

### 2.3.1. Fabrication des préformes et fibrages

Les poudres fabriquées précédemment et les tubes de silice ont été séchés à  $350^\circ\text{C}$  pendant 3 heures dans un four à moufle électrique (Nabertherm P 330) et dans un four résistifs tubulaire (Carbolite CTF 12/100/900) respectivement, afin d'enlever l'humidité et les groupements  $\text{OH}$  potentiellement adsorbés par les surfaces. Les préformes a été préparées par MPIT.

Les préformes réalisées sont présentées dans le *Tableau IV.6*.



**Tableau IV.6 :** Abréviations pour les fibres  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$  (SM).

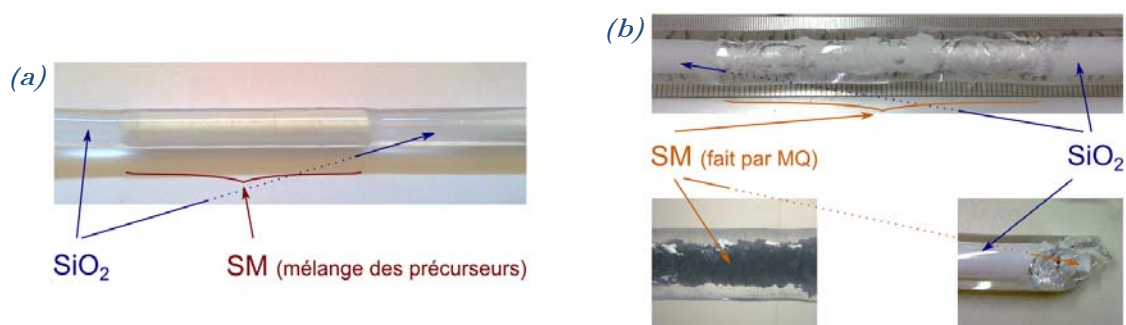
Abréviation	Méthode de préparation du matériau	Méthode de préparation de la préforme
SM_P	Mélange des précurseurs pendant 10 h (P = Poudre)	MPIT
SM_P_V	Mélange des précurseurs pendant 10 h (P = Poudre)	MPIT avec la vitrification de la préforme dans la tour de consolidation (V = Vitrification)
SM_MQ	Mélange des précurseurs de 10 h et synthèse de 8 h en total (MQ = Melt – Quenching)	MPIT
SM_FL	Synthèse de la vitrocéramique par fusion des poudres par laser $\text{CO}_2$ (FL = Fusion Laser $\text{CO}_2$ )	MPIT

Une option de vitrification a été faite pour deux matériaux : le mélange des poudres des précurseurs (a) et le mélange obtenu par Melt – Quenching (b). Celles-ci sont vitrifiées dans la tour de consolidation à environ  $1800^\circ\text{C}$  avec une vitesse de déplacement de four de  $5\text{ mm/min}$  (voir le paragraphe 3.2. de Chapitre I).

La **Figure IV.15 (a)** présente l'image de la préforme avec le « mélange de poudres (a) » vitrifiée. Ce mélange de poudres est inséré entre deux zones de poudre de silice pure. Après vitrification, la silice est devenue transparente et la zone où se situe la poudre de SM ressemble plutôt à une poudre consolidée (les grains sont agrégés les uns aux autres).

La seconde préforme avec le « mélange par MQ (b) » a également été vitrifiée, malheureusement au refroidissement, la préforme devient trop fragile et inutilisable pour le fibrage à cause des fissures (**Figure IV.15 (b)**).

Une seule de ces deux préformes sera donc fibrée, celle constituée du mélange des poudres de précurseurs consolidées SM\_P\_V.



**Figure IV.15 :** Images des zones vitrifiées de la préforme avec (a) la poudre SM (mélange simple des précurseurs) et (b) la poudre SM (préparée par MQ).

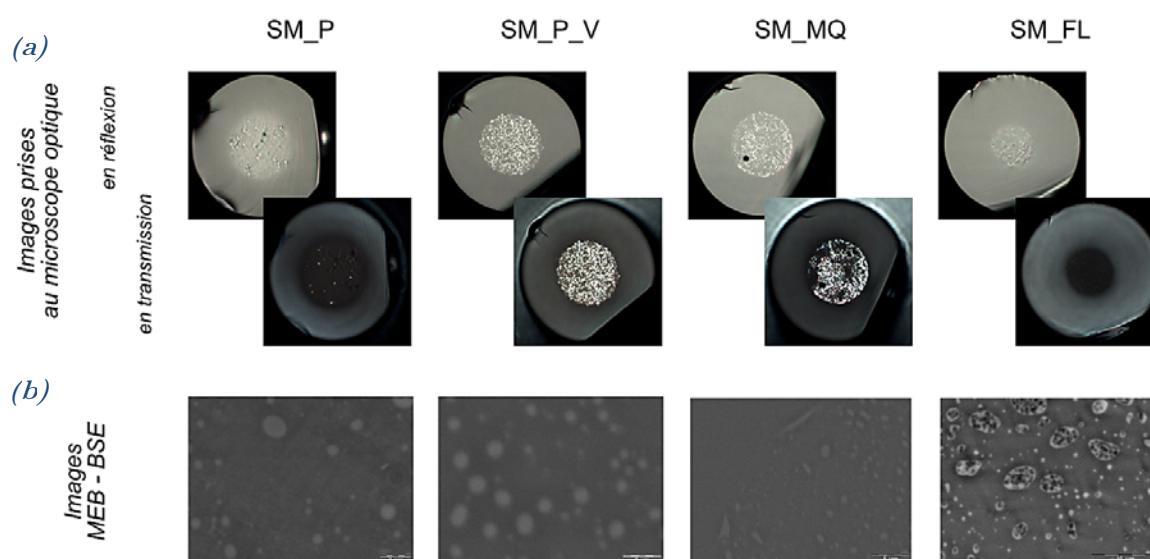
Les quatre préformes finales (**Tableau IV.6**) ont été étirées dans les mêmes conditions : température  $\sim 1950^{\circ}\text{C}$ , vitesse de fibrage (d'enroulement)  $\sim 5 - 10$  m/min.

Chaque fins de préformes a été broyée et analysée par la DRX. Les diffractogrammes obtenus ne montrent aucune phase cristallisée. Ce qui s'explique en partie par le fait que le tube utilisé est composé de silice amorphe et le matériau lui-même contient 90 % de silice. Même si l'on obtient une autre phase dans le cœur de la fibre, elle ne représente pas un grand volume et peut être indétectable par la DRX.

### 2.3.2. Fibres vitrocéramiques obtenues

#### Caractérisation structurale

Les images prises au microscope optique et les dimensions des fibres issues des quatre préformes précédentes sont présentées sur la **Figure IV.16 (a)** et dans le **Tableau IV.7**. Aussi pour chaque fibre fabriquée la composition et l'état du cœur a été vérifiée par une mesure au MEB (Cambridge Stereoscan 260) (**Figure IV.16 (b)**). Au microscope optique nous voyons des points lumineux (plus au moins distincts pour les différentes fibres), au MEB – BSE nous observons une séparation des phases de  $\text{SiO}_2$  et des cristaux formés dans le cœur des fibres. Les tailles des cristaux observés dans chaque fibre sont également présentées dans le **Tableau IV.7**.



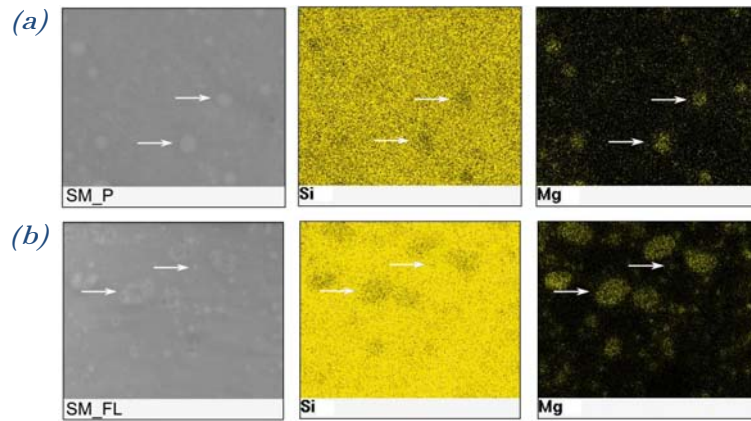
**Figure IV.16 :** Images des fibres SM prises (a) au microscope optique (en réflexion et transmission) et (b) au MEB – BSE.

**Tableau IV.7 :** Dimensions des fibres SM fabriquées et tailles des cristaux contenus.

Dimension	SM_P	SM_P_V	SM_MQ	SM_FL
$\varnothing_{\text{cœur}}/\varnothing_{\text{fibre}}$ ( $\mu\text{m}$ )	50/112	52/112	50/110	40/115
$\varnothing_{\text{cristaux}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\sim 0.1 - 1$	$\sim 0.2 - 0.8$	$\sim 0.5 - 2$	$\sim 0.2 - 1$ et les agglomérats de $\sim 3 - 5 \mu\text{m}$

Les cristaux les plus petits sont retrouvés dans la fibre SM\_P (de 100 nm à 1  $\mu\text{m}$ ) et les plus gros dans la fibre SM\_FL avec la formation d'agglomérats. Plus la température et la durée du traitement thermique sont élevées plus les cristaux sont grands.

La distribution des atomes a été analysée par MEB (**Figure IV.17**). La position des cristaux correspond aux zones riches en magnésium et relativement pauvres en silicium (marquées avec des flèches) pour les fibres SM\_P et SM\_FL (cas extrêmes selon la taille des cristaux). On peut supposer que la phase cristalline obtenue dans le cœur des fibres est la même que dans la vitrocéramique massive fabriquée par Fusion Laser, c'est-à-dire  $\text{MgSiO}_3$ . Cependant, ces cristaux n'ont pas pu être décelés par la DRX dans la fin de préforme, ce qui peut s'expliquer par un taux de cristaux faible en ensemble de la préforme (la gaine présente 100 % de  $\text{SiO}_2$  et le cœur a 90 % de  $\text{SiO}_2$ ).



**Figure IV.17 :** Images MEB – SE et cartographies pour les atomes de Si et de Mg sur  
(a) la fibre SM\_P et (b) la fibre SM\_FL.

### Caractérisation optique

Chacune des fibres SM fabriquées a été qualifiée optiquement en utilisant une source continuum (obtenu par la génération d'un supercontinuum dans une fibre optique microstructurée pompée par un laser YAG :Nd<sup>3+</sup> avec le spectre d'émission de 350 à 2000 nm), une caméra CCD Silicon (Spiricon SP620U, la fenêtre d'acquisition de 190 à 1100 nm) et un analyseur de spectre (type ANDO AQ6315A qui permet de mesurer la puissance optique sur la bande spectrale 350 – 1750 nm).

Deux fibres sur quatre ne transmettent que dans la gaine de silice :

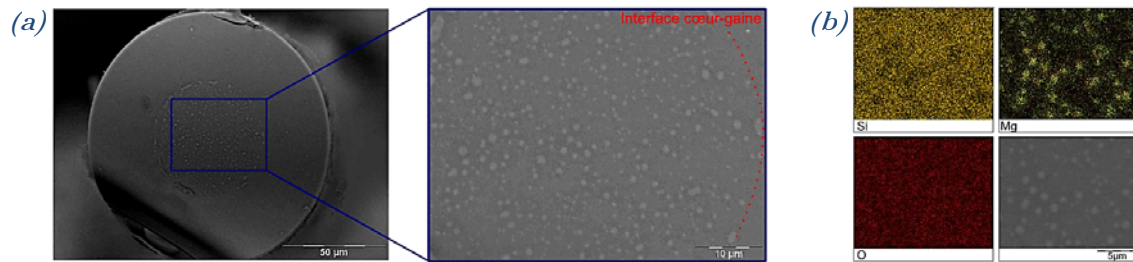
- La fibre SM\_P comporte peu de cristaux (selon MEB), ce qui peut être s'expliqué par le traitement thermique insuffisant.
- La fibre SM\_FL présente des agglomérats cristallins de taille  $\sim 3 - 5 \mu\text{m}$ . Le matériau initial comporte déjà une séparation de phase spinodale, laquelle après le fibrage forme des agglomérats qui provoquent une diffusion Rayleigh trop importante.

Pour les deux autres fibres, on observe au microscope optique en transmission qu'elles transmettent la lumière par le cœur grâce à la présence des cristaux :

- La fibre SM\_MQ ne transmet la lumière que sur quelques centimètres et présente donc des pertes optiques importantes (non mesurées). Ceci peut être expliqué par la présence des nombreuses bulles et une large distribution de taille des cristaux dans le cœur de la fibre.
- Enfin, **la fibre SM\_P\_V montre un guidage de la lumière sur 70 cm**. Cette fibre va donc être maintenant caractérisée dans son ensemble dans le paragraphe suivant.

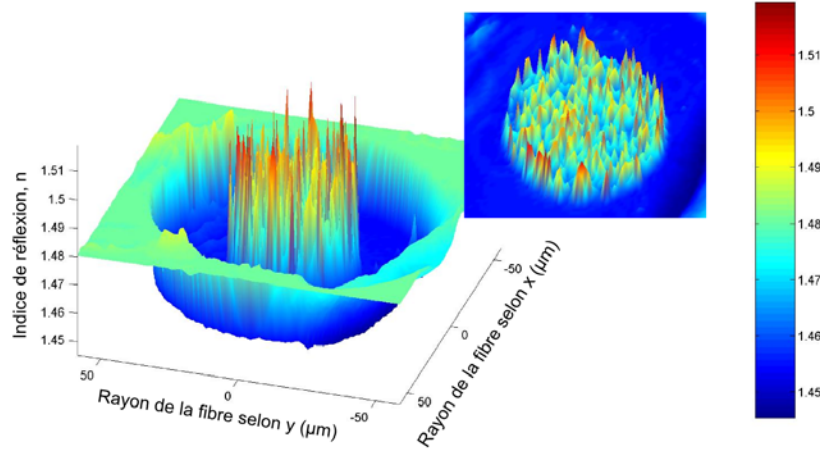
## 2.4. Caractérisation de la fibre SM\_P\_V

La fibre SM\_P\_V possède des cristaux de taille de  $0.2 - 0.8 \mu\text{m}$  homogènement distribués dans le cœur (*Figure IV.18 (a)*). Les cartographies confirment que la concentration en magnésium est plus élevée et la concentration de silicium légèrement plus faible dans les cristaux *Figure IV.18 (b)*. On note que les cristaux de  $\text{MgSiO}_3$  contiennent tout de même du silicium, ce qui explique la faible différence de concentration en Si entre la phase cristallisée et la phase amorphe.



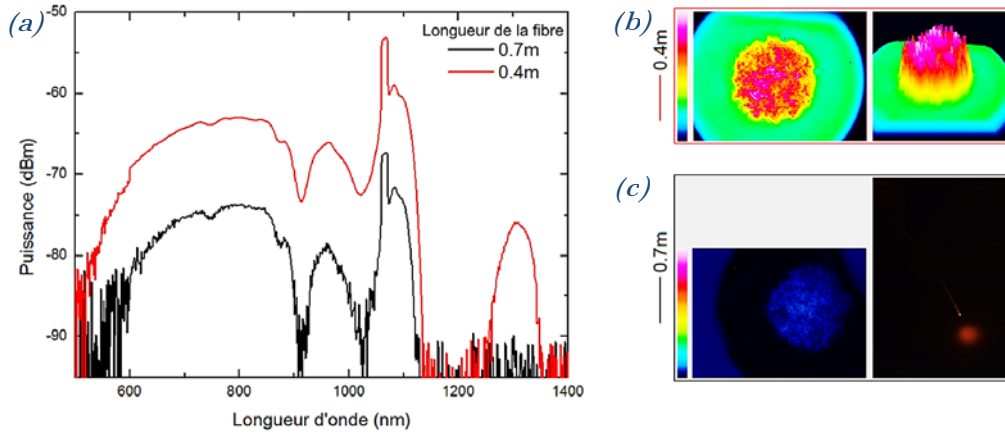
*Figure IV.18 : (a) Images MEB – BSE et (b) cartographie de la fibre SM\_P\_V.*

Si l'ensemble du magnésium se trouve sous sa phase cristalline dans le cœur de la fibre, il ne reste que le silicium sous forme  $\text{SiO}_2$  dans la partie vitreuse du cœur de la fibre. Le guidage dans ce type de fibre vitrocéramique, à saut d'indice, est limité par la différence d'indice de réfraction entre le cœur (silice avec des cristaux  $\text{MgSiO}_3$ ) et la gaine (silice pure). Cette différence d'indice va être apporté par les cristaux de magnésium, ainsi la fibre SM\_P\_V possède une différence d'indice minimale mesurée entre le cœur et la gaine de  $1 \cdot 10^{-2}$  à  $667.94 \text{ nm}$ . Les cristaux situés dans le cœur de la fibre au niveau de clive donnent une différence d'indice maximale avec la gaine d'ordre de  $4.5 \cdot 10^{-2}$  (*Figure IV.19*). Malgré tout, la taille des cristaux trop importante par rapport à la longueur d'onde va être l'un des facteurs limitant pour le guidage en créant de la diffusion.



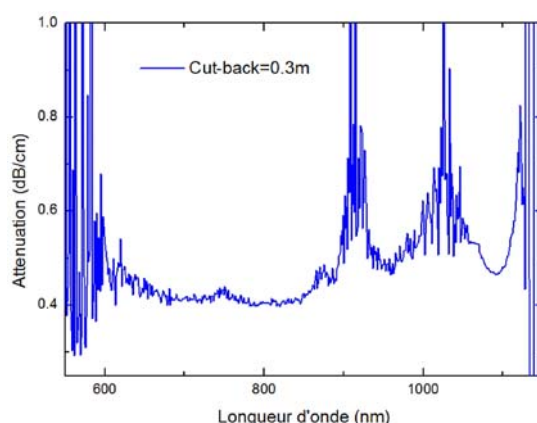
*Figure IV.19 : Image 3D du profil d'indice de la fibre SM\_P\_V.*

La *Figure IV.20 (a)* présente le spectre de transmission pour 0.4 et 0.7 m de la fibre SM\_P\_V. Les *Figures IV.20 (b, c)* donne l'allure de la figure modale au sein de cette fibre vitrocéramique et démontre un guidage optique robuste. De manière purement qualitative cette structure de fibre ne semble pas être sensible à la courbure. La présence de plusieurs pics d'absorption (à 745, 875, 915, 1020, 1200, 1350 nm) a été observée. Malheureusement, aucune publication n'a permis pas d'attribuer l'appartenance de ces pics. On peut supposer qu'ils sont liés à la présence des cristaux  $\text{MgSiO}_3$ .



*Figure IV.20 : (a) Spectres de transmission de la fibre SM\_P\_V (0.4 et 0.7 m de la fibre) avec (b) et (c) les images correspondantes prises par la caméra CCD Silicon.*

De même, les pertes optiques ont été mesurées par la méthode classique cut-back sur 0.3 m de la fibre et sont de l'ordre de 0.45 dB/cm sur l'intervalle de 600 à 900 nm (*Figure IV.21 (a)*).



*Figure IV.21 : Spectre des pertes optiques pour 0.7 m de la fibre SM\_P\_V ( $L_{\text{cut-back}} = 0.3$  m).*

En conclusion et en comparant la fibre SM fabriquée par MCVD / imprégnation et notre fibre SM\_P\_V fabriquée par MPIT / vitrification, nous pouvons dire que :

- Le taux de **dopage en magnésium 10 fois supérieur** dans la fibre SM\_P\_V (de 1 % à 10 % mol.) ;
- La taille des cristaux est 5 fois plus élevée (ce qui est un point limitant aux performances possible de ce type de fibre) dans la fibre SM\_P\_V (de 40 – 160 nm à 200 – 800 nm en fonction du pourcentage de dopage) ;
- **Les pertes optiques sont au moins 2 fois plus faibles** dans la fibre SM\_P\_V (de plus que 100 dB/m à 45 dB/m).

## 2.5. Conclusion et perspective

Grâce à ces études nous avons démontré la faisabilité d laborer des fibres vitrocéramiques par le procédé MPIT avec un accès à des concentrations inaccessibles par voie MCVD. Le meilleur résultat a été obtenu par l tirage de la préforme remplie par un mélange homogène des précurseurs et vitrifiée (SM\_P\_V). Cette fibre comporte des cristaux  $\text{MgSiO}_3$  de taille 0.2 – 0.8  $\mu\text{m}$ , qui apporte une différence d'indice de réfraction moyenne entre le cœur et la gaine comprise entre  $1 \cdot 10^{-2}$  et  $4.5 \cdot 10^{-2}$  permettant un guidage de la lumière. Cependant les pertes optiques sont encore importantes (45 dB/m). La diminution des pertes optiques est possible par (voir la diffusion Rayleigh et les équations (IV.1) et (IV.2)) :

- Le changement du profil d'indice de la fibre:
  - En ajoutant des éléments qui vont augmenter l'indice de réfraction du matériau (partie vitreuse de la vitrocéramique), comme le germanium ou le phosphore ;
- La diminution de la taille des cristaux :
  - En adaptant le procédé de fabrication ( tape de vitrification ou de fibrage) ;



- En diminuant la concentration en magnésium (l'influence de la concentration a été montrée par voie MCVD et simulation numérique associées) ;
- En ajoutant un autre élément chimique, par exemple un fondant pour influencer le mécanisme de séparation de phase et limiter la taille des cristaux finaux.

En se reportant aux études sur la vitrocéramique massive fabriquée par Fusion Laser CO<sub>2</sub>, nous avons pu déterminer le positionnement des atomes de magnésium dans la matrice SM. La vitrocéramique massive de composition 90 % SiO<sub>2</sub>-10 % MgO peut être obtenue seulement par traitement à haute température (plus que 2000°C), température inaccessible par le procédé MQ.

Il peut être intéressant de réduire cette température de synthèse en ajoutant un fondant dans la composition, comme Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ces fondants peuvent également influencer directement le mécanisme de séparation de phase, la taille et la forme des cristaux. Mais ces changements radicaux peuvent obliger de faire un traitement thermique supplémentaire de la fibre pour créer des cristaux et par la même créer des pertes supplémentaires. Cependant, Huang a fabriqué une fibre à partir de la matrice SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> avec des nanocristaux Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> de taille 5 nm obtenus sous le traitement supplémentaire de la fibre à 525 et 900°C pendant 4 heures [Huang\_2013].

La comparaison avec les simulations numériques par Dynamique Moléculaire est complexe. Par exemple, pour la vitrocéramique massive fabriquée par Fusion des poudres par Laser CO<sub>2</sub> la décomposition se fait par séparation de phase spinodale (comme pour la simulation). Pour ce qui est des fibres, notamment dans la fibre SM\_FL, on observe expérimentalement que la présence des cristaux et des agglomérats, aussi toutes les fibres fabriquées par MPIT avec 10 % de MgO comportent des cristaux de forme plutôt sphérique. La séparation de type spinodale n'a été observée pour aucune des fibres SM.

Les résultats obtenus au cours de ce projet nous ont permis :

- d'améliorer la compréhension sur la dynamique de création des cristaux pendant le fibrage, l'influence du procédé de préparation du matériau initial et du fibrage sur la taille des cristaux ;
- de démontrer les performances de notre procédé MPIT pour fabriquer des fibres vitrocéramiques (publication en cours de rédaction).

### 3. Matrice vitrocéramique ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Suite à l'étude précédente sur la matrice silice – magnésium, et aux résultats encourageants et originaux obtenus, une collaboration s'est mise en place entre les laboratoires de recherches CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) de l'Université d'Orléans, SPCTS (Science des Procédés Céramiques et Traitement de Surface) et Xlim de l'Université de Limoges. Elle consiste en la réalisation (et non plus l'étude de faisabilité) de fibres à base de vitrocéramiques développées au sein de CEMHTI [Chenu\_2013], via le procédé MPIT



développé à Xlim [Leparmentier\_2010] et [Auguste\_2014], et caractérisées en terme de matériaux par le SPCTS.

La matrice vitreuse parente est basée sur le verre de  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  (SNZG) [Chenu\_2014] développée par le CEMHTI. À l'aide d'un traitement thermique adapté, il est possible d'y faire croître des cristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  qui peuvent être dopés par des ions de transition comme  $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$ . Le spinelle céramique  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  possède un large spectre d'émission centré à 696 nm [Allix\_2013]. Par ailleurs, Pan a synthétisé une vitrocéramique voisine, à partir d'un gallo-germanite de zinc dopée  $\text{Cr}^{3+}$  et a montré sa forte émission de 650 nm à 1  $\mu\text{m}$  avec un temps de vie de plus que 360 heures [Pan\_2011] et [Pan\_2012].

Ce nouveau type de vitrocéramiques appliquées aux fibres optiques devrait permettre le développement de nouvelles catégories de lasers à fibre aux domaines spectraux originaux.

Au cours de ma thèse j'ai réalisé les travaux préliminaires sur ce type de matériau et de fibre associée, et ce sont ces résultats préliminaires que je présenterai. Cette étude se poursuit par l'intermédiaire de l'ANR FOCAL (2014), et la thèse à Xlim de D. Pomarede.

## 3.1. Caractéristiques et performances des vitrocéramiques massives

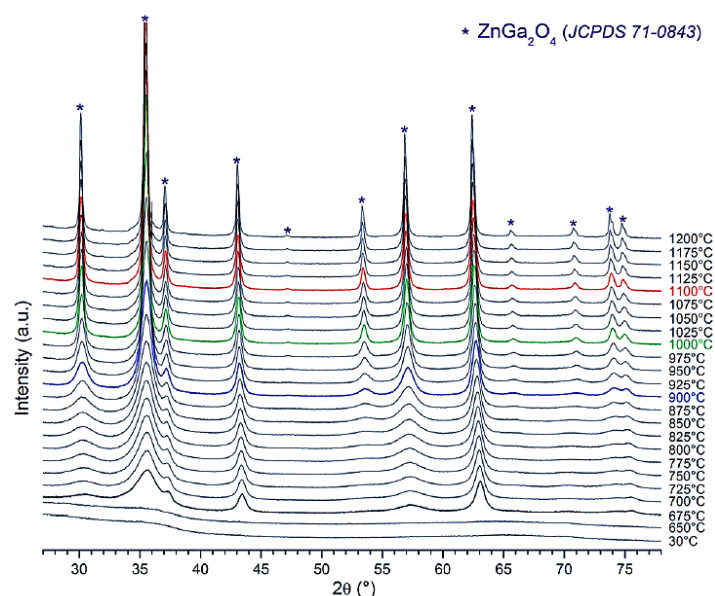
Dans la publication [Chenu\_2014], S. Chenu présente les méthodes de fabrication et de caractérisation de la vitrocéramique utilisée dans ce projet. Nous présentons ici seulement des parties de ses études, les plus importantes pour l'élaboration et l'optimisation des fibres vitrocéramiques postérieures.

### Fabrication du matériau massif

Le verre  $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$  (% mol.) dopé 0.1 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{Cr}^{3+}$  va se substituer à  $\text{Ga}^{3+}$ ) a été synthétisé par la méthode Melt – Quenching. Les précurseurs initiaux ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ont été mélangés dans un mortier en agate avec de l'éthanol afin d'homogénéiser le mélange, puis mis dans un creuset en Pt et chauffé à 900°C pendant 6 heures pour éliminer le  $\text{CO}_2$  et l'éthanol. L'ensemble est ensuite porté à 1600°C pendant 30 minutes pour fusion du mélange. Après cette étape de synthèse, le creuset est trempé dans l'eau. Pour supprimer les contraintes mécaniques induites par cette trempe, le verre a été recuit à 550°C pendant 1 heure et refroidit jusqu'à la température ambiante. La vitrocéramique a été obtenue en suivant le cycle composé d'une rampe de 20°C à  $T_{\text{palier}}$ °C à 10°C/min, suivit d'un palier de 10 min à  $T_{\text{palier}}$ , puis d'une seconde rampe de  $T_{\text{palier}}$ °C à 20°C à 10°C/min. Dans ce cadre cinq échantillons de vitrocéramiques ont été réalisées pour  $T_{\text{palier}}$  égale à 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C et 1200°C.

### Caractérisations structurales et thermiques

Le thermodiffractogramme *in situ* de rayons X sur la poudre du verre SNZG montre l'apparition de pics à partir de 675°C. Ces pics correspondent à la cristallisation de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  de taille nanométrique, moins de 15 nm (**Figure IV.22**) [Chenu\_2014]. Ces résultats ont été confirmés par mesure de DSC du verre : un seul fort pic exothermique de cristallisation qui commence à 710°C ( $T_c$ ) et la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) autour de 655°C ( $\Delta T = 55^\circ\text{C}$ ).

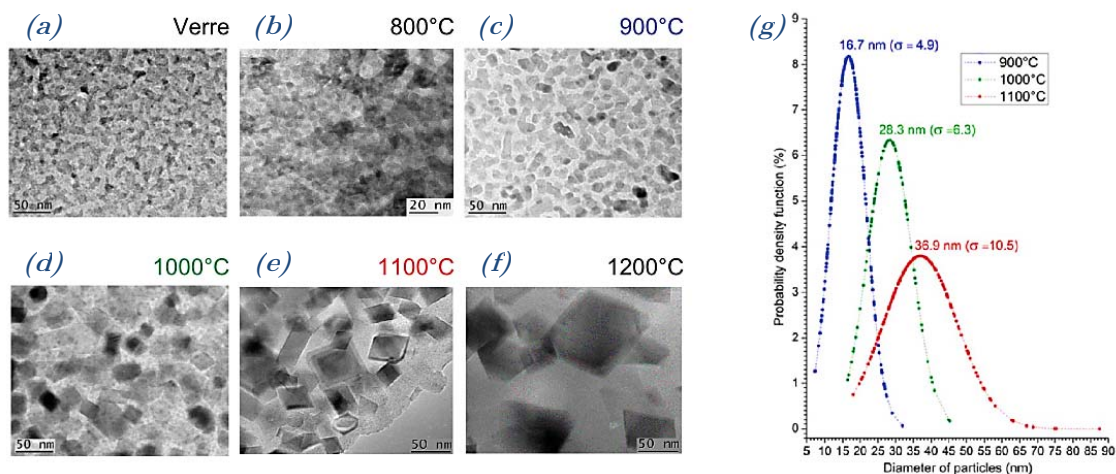


**Figure IV.22** : Thermodiffractogramme *in situ* de la poudre de verre SNZG avec l'apparition des pics de la structure spinelle  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , [Chenu\_2014].

La transparence de la vitrocéramique est en forte corrélation avec la taille des cristaux qu'elle contient (Paragraphe 2.3.3. de Chapitre I) [Apetz\_2003], qui dépend elle-même de l'histoire thermique du matériau et de sa composition. C'est pourquoi la microstructure a été étudiée en fonction de différentes températures de traitement thermique et en fonction de la composition initiale du verre.

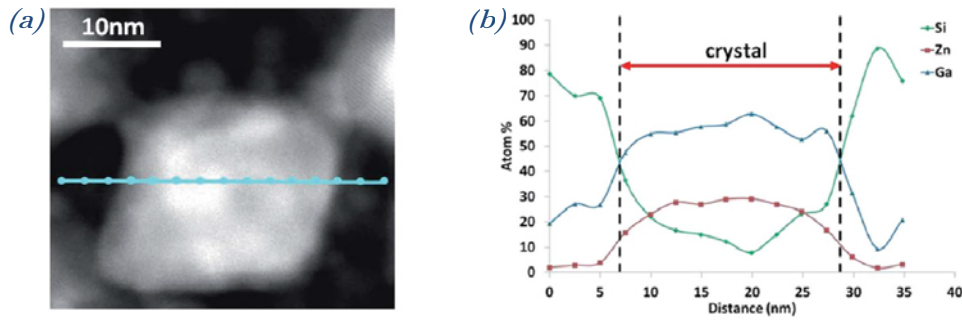
La microscopie MET a été utilisée pour caractériser la nanostructure à la fois du verre et des vitrocéramiques. Comme le montre la **Figure IV.23 (a)** [Chenu\_2014], le verre, lui-même, présente une séparation de phase spinodale à l'échelle nanométrique. La taille de cette microstructure peut être modulée par le changement du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  dans la composition du verre initial. Par exemple, l'augmentation du pourcentage de  $\text{Na}_2\text{O}$  provoque une diminution de la taille de la nanostructure dans le verre et la vitrocéramique, et l'augmentation du pourcentage de  $\text{SiO}_2$  permet de privilégier le mécanisme de transition de phase par nucléation – croissance au détriment de la séparation de phase spinodale (ce qui a pour effet de changer la morphologie de la nanostructure) [Chenu\_2013]. Les nanostructures des vitrocéramiques obtenues après les différentes températures de traitement

thermiques (de 800°C à 1200°C) sont présentées sur la **Figure IV.23 (b – f)** [Chenu\_2014]. Et la **Figure IV.23 (g)** [Chenu\_2014] présente la distribution de taille des cristaux dans les vitrocéramiques obtenues après les traitements à 900, 1000 et 1100°C. Le profil des courbes reste relativement étroit. Par exemple, pour la vitrocéramique obtenue après le traitement à 1000°C, la taille maximale des particules ne dépasse pas 45 nm et la taille moyenne 28.3 nm. Cette vitrocéramique présente un degré élevé de cristallisation ( $\sim 50$  % mas. des cristaux selon l'imagerie MET, ou  $47 \pm 1$  % mas. selon le raffinement de Rietveld [De La Torre\_2001], [Orlhac\_2001]), avec des nanocristaux de forme parallélépipédique, et sans aucun défaut structural. Au-dessus de 1000°C, la largeur de courbe de distribution devient plus grande avec l'apparition des cristaux de taille  $\sim 100$  nm, ce qui explique la perte de transparence dans le domaine visible et le début de l'opalescence de la vitrocéramique.



**Figure IV.23 :** Images MET en champ claire (a) du verre SNZG et les vitrocéramiques obtenues par le traitement thermique à (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C, (e) 1100°C et (f) 1200°C. (g) Distribution de la taille des cristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  pour les vitrocéramiques cristallisées à 900, 1000 et 1100°C, [Chenu\_2014].

Un second aspect important concerne la caractérisation de la phase cristallisée obtenue après le traitement thermique du verre. La composition chimique des cristaux formés après le traitement à 1000°C est présentée sur la **Figure IV.24** [Chenu\_2014] et est déterminée à partir d'image STEM – HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy – High Angle Annular Dark Field) par STEM – EDS avec une taille du spot de 0.13 nm. Seuls le silicium, le zinc et le gallium ont été quantifiés (le sodium ayant une masse atomique trop légère).



**Figure IV.24 :** (a) Image STEM – HAADF et (b) son STEM – EDS profil de la composition atomique d'un cristal  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  élaboré à  $1000^\circ\text{C}$ , [Chenu\_2014].

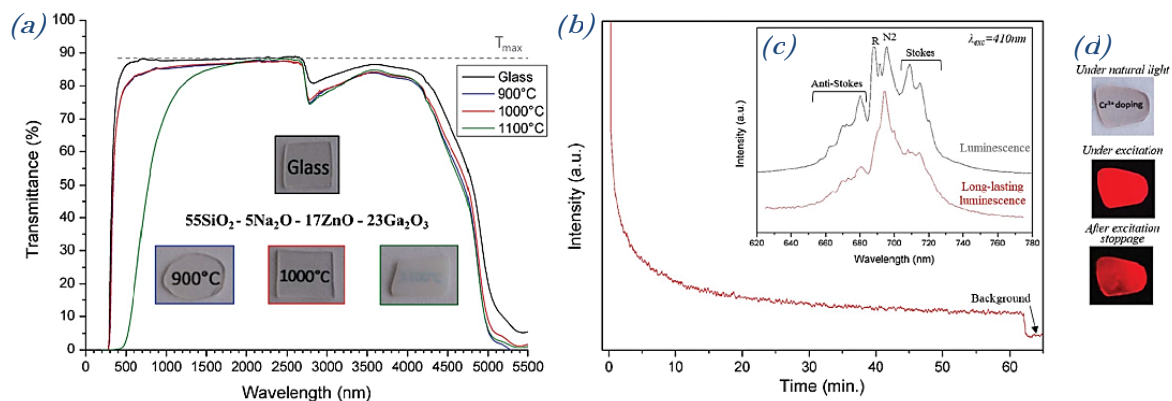
Après la phase de cristallisation on peut déduire que :

- Les atomes Zn sont complètement localisés dans la matrice cristalline.
- La concentration des atomes Ga diminue très fortement dans la partie vitreuse. Mais après un traitement à la température plus haute, Ga diffuse hors des cristaux en créant des gouttelettes dans le verre. Leurs tailles augmentent avec la température, 1 – 2 nm pour  $900^\circ\text{C}$  et 3 – 5 nm pour  $1000^\circ\text{C}$  [Chenu\_2014].
- Les atomes de Si sont principalement localisés dans la matrice vitreuse. La présence de faibles quantités de Si détectées dans les cristaux peut être expliquée par la présence de la matrice vitreuse située dessus et/ou au-dessous des cristaux.

### Caractérisations optique et spectroscopique

Grâce à la taille nanométrique des cristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  obtenus, la transparence de la vitrocéramique est très proche de la transparence du verre de base SNZG (Figure IV.25 (a)) [Chenu\_2014]. La valeur maximale de transmission théorique du verre est  $\sim 88\%$ . Elle a été calculée par l'équation  $T_{\max} = 2 \cdot n / (n^2 + 1)$ , en utilisant l'indice de réfraction moyen du verre ( $n = 1.66$  à  $1.3 \mu\text{m}$ ). Le verre comme les vitrocéramiques (traitées à  $900$  et  $1000^\circ\text{C}$ ) présentent une bonne transparence du domaine visible jusqu'au proche infrarouge ( $\sim 4 \mu\text{m}$ ). Seule la vitrocéramique translucide traité à  $1100^\circ\text{C}$  possède une bande d'absorption décalée dans le visible, ce qui s'explique par la taille des cristaux plus élevée (jusqu'à  $90 \text{ nm}$ ). La bande d'absorption à  $2900 \text{ nm}$  correspond à la présence des groupements  $\text{OH}$  dans le matériau.

Les propriétés spectroscopiques ont été démontrées sur la vitrocéramique traité à  $1000^\circ\text{C}$  et dopé  $0.1\%$  de  $\text{Cr}^{3+}$ . Sous l'excitation à  $410 \text{ nm}$  la vitrocéramique possède une forte émission centrée à  $696 \text{ nm}$  (Figure IV.25 (c)) [Chenu\_2014], (similaire à l'émission de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  [Allix\_2013], [Gourier\_2014]) alors qu'aucune émission n'a été observée pour le verre parent. La ligne  $R$  à  $689 \text{ nm}$  correspond à la transition  ${}^2\text{E}/{}^4\text{A}_2$  de  $\text{Cr}^{3+}$ . La ligne  $N_2$  à  $696 \text{ nm}$  correspond à l'émission du  $\text{Cr}^{3+}$ , le décalage vient de l'environnement cristallin  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . La durée de vie d'émission à  $696 \text{ nm}$  avec une excitation à  $410 \text{ nm}$  est supérieure à une heure (Figure IV.25 (b)) [Chenu\_2014], ce qui confirme les propriétés de luminescence de longue durée de la vitrocéramique.



**Figure IV.25 :** (a) Spectres de transmission mesurés pour le verre SNZG et les vitrocéramiques élaborées à 900, 1000 et 1100 C avec la transmission maximale ( $T_{\text{max}}$ ) calculée théoriquement et les images des échantillons ( paisseur d'échantillons est 1.5 mm). (b) Spectre de temps de vie d'émission à 696 nm avec une excitation à 410 nm pour la vitrocéramique élaborée à 1000 C. (c) Les spectres de luminescence de courte et longue durées pour la même vitrocéramique ( $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$ ). (d) Images d'échantillon sous la lumière naturelle, au moment d'excitation et pendant la luminescence de longue durée, [Chenu\_2014].

### 3.2. Fabrication de la fibre vitrocéramique

Notre première phase de réalisation portera sur la matrice vitreuse  $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Na}_2\text{O-}17\text{ZnO-}23\text{Ga}_2\text{O}_3$  non dopée, afin de caractériser cette fibre sans ajout d'ions de transition augmentant les pertes optiques de la fibre à certaines longueurs d'onde. On quantifiera ainsi les performances d'une fibre *blanche* avant dopage. Le matériau utilisé pour préparer les préformes a été synthétisé et broyé par S. Chenu et M. Allix au CEMHTI.

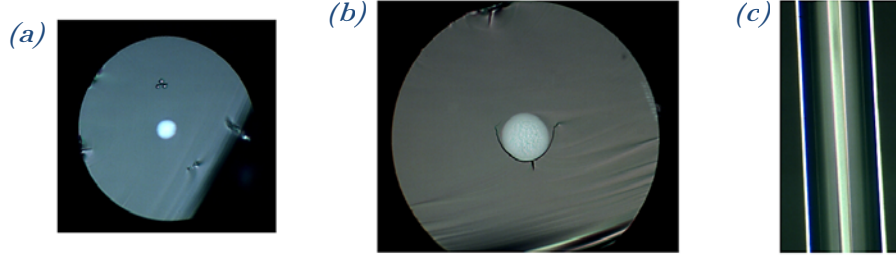
#### Préparation de la préforme et fibrage

La poudre du verre SNZG et le tube de silice ont été séchés à 350 C pendant 3 heures dans un four à moufle électrique (Nabertherm P 330) et dans un four résistifs tubulaire (Carbolite CTF 12/100/900), respectivement. La préforme a été préparée par MPIT en remplissant un tube 2/6 mm (diamètres intérieur et extérieur) avec la poudre du verre, puis l'ensemble manchonné dans un tube 7/13 mm. Les tubes utilisés sont de type Heraus F 300 de grande qualité chimique, parce que la cristallisation de la matrice SNZG étant très sensible aux impuretés.

La préforme fabriquée a été étirée à la température  $\sim 1950^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de fibrage (d'enroulement)  $\sim 10 - 15 \text{ m/min}$ .

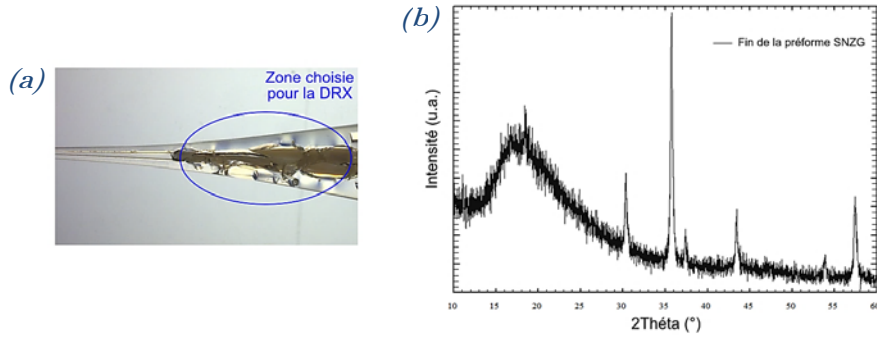
### Fibre optique obtenu

Deux diamètres de fibre différents ont été réalisés  $\varnothing_{\text{cœur}}/\varnothing_{\text{fibre}} \sim 15/130 \mu\text{m}$  (longueur de 150 m) et  $\varnothing_{\text{cœur}}/\varnothing_{\text{fibre}} \sim 35/196 \mu\text{m}$  (longueur de 50 m) (*Figure IV.26*).



*Figure IV.26 : Images des fibres SNZG réalisées : (a)  $\varnothing_{\text{cœur}}/\varnothing_{\text{fibre}} \sim 15/130 \text{ nm}$ , (b)  $\varnothing_{\text{cœur}}/\varnothing_{\text{fibre}} \sim 35/196 \text{ nm}$ , et (c) en longueur.*

Afin de résoudre le problème de caractérisation du cœur de la fibre vitrocéramique (le cœur de la fibre représentant seulement  $\sim 1.7 \%$  du volume total de la fibre), nous avons utilisé la fin de la préforme pour analyser. La DRX (Bruker D 5000) confirme la présence de la phase cristallisée  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (*Figure IV.27*). Il faut cependant tenir compte du fait que, comme la préforme s'est refroidit plus lentement que la fibre, les cristaux formés dans la fin de la préforme doivent avoir une taille plus importante que dans la fibre réalisée.



*Figure IV.27 : (a) Images de la fin de la préforme SNZG après le fibrage. (b) Son diffractogramme sur la poudre avec la présence des pics correspondants à  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .*

### 3.3. Caractérisation de la fibre SNZG

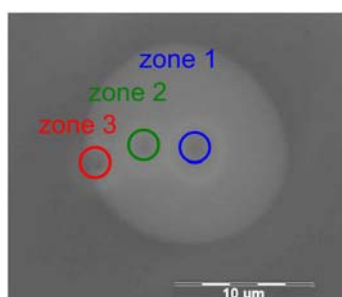
Dans cette partie, nous présentons les résultats d'analyses concernant la fibre SNZG ayant un diamètre du cœur de  $15 \mu\text{m}$ .

### Caractérisation de composition chimique et l'état du cœur de la fibre

Le premier point qui nous a intéressé est la composition chimique de la fibre fabriquée. Comme indiqué précédemment, l'objectif est conserver les propriétés du matériau massif dans le cœur de la fibre optique.

Lors du fibrage, la différence très importante entre les températures de transitions vitreuses du verre dans le cœur ( $\sim 655^\circ\text{C}$ ) et de la silice de la gaine ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ) favorise la diffusion d'éléments de la gaine vers le cœur. C'est pourquoi nous avons vérifié la composition chimique du cœur de la fibre SNZG par le MEB – EDS (Cambridge Stereoscan 260) dans les trois zones (*Figure IV.28*) :

- Centre du cœur de la fibre (zone 1) ;
- Entre le centre du cœur et l'interface cœur – gaine (zone 2) ;
- Interface cœur – gaine (zone 3).



*Figure IV.28 : Image MEB sur la fibre SNZG avec le marquage des trois zones d'analyse.*

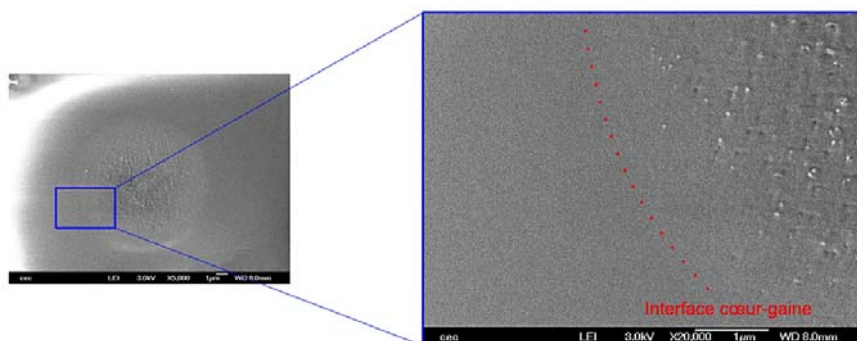
Les résultats d'analyse de la composition (en pourcentage atomique) par EDS sur la poudre du verre et sur trois zones dans le cœur de la fibre sont présentés dans le *Tableau IV.8*. On constate que le pourcentage de silicium augmente entre la zone 1 et la zone 3 de  $\sim 26\%$  à  $\sim 29\%$  contre  $\sim 16\%$  dans le verre initial. L'effet de diffusion de silicium de la gaine n'est pas linéaire et pour mieux expliquer cet effet de migration de silicium, il est nécessaire d'utiliser le microscope avec une taille de spot plus petite et prendre plus de points au cœur de la fibre analysée.

*Tableau IV.8 : Comparaison de composition atomique du verre SNZG avec trois zones au cœur de la fibre SNZG.*

Matériau, zone d'analyse		% atomique avec la précision mesurée		
		Si	Zn	Ga
Poudre du verre initial		$15.53 \pm 0.64$	$4.78 \pm 1.00$	$14.58 \pm 2.12$
Fibre optique	Centre du cœur (zone 1)	$25.56 \pm 0.54$	$1.87 \pm 0.52$	$5.54 \pm 1.08$
	Milieu du rayon du cœur (zone 2)	$25.81 \pm 0.54$	$1.73 \pm 0.50$	$5.15 \pm 1.05$
	Interface cœur – gaine (zone 3)	$28.81 \pm 0.54$	$0.80 \pm 0.38$	$2.96 \pm 0.83$

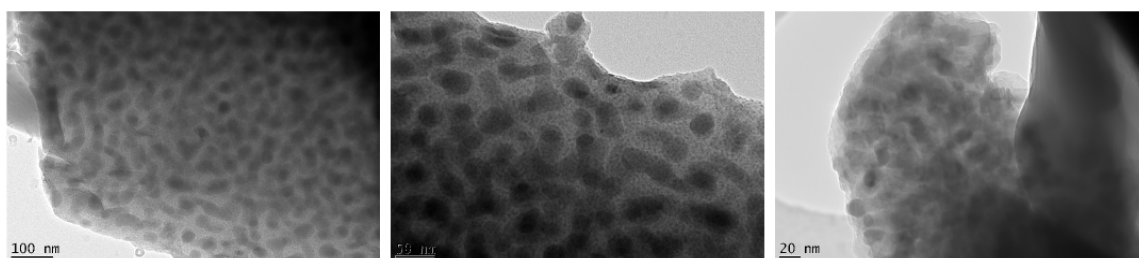


Le second point qui nous a intéressés est l'état du cœur de la fibre. La **Figure IV.29** présente le résultat d'analyse de la fibre SNZG par MEB – HR (Haute Résolution) (Jeol 7400). Les points blancs, qui représentent des cristaux ont été observés avec l'agrandissement le plus important. **Les cristaux se trouvent exclusivement dans le cœur de la fibre, et on observe un gradient de taille et de distribution dans le cœur** (moins des cristaux plus petits à l'interface cœur – gaine qu'au centre du cœur).



**Figure IV.29 :** Images MEB-HR de la fibre SNZG avec le zoom à l'interface cœur – gaine (SPCTS).

La capacité d'une fibre optique vitrocéramique à guider la lumière dépend fortement de la taille des cristaux qu'elle contient. Dans notre cas, comme les cristaux sont de taille nanométrique l'utilisation du MET (Philips FEI 200CX) pour les caractériser est conseillée. Dans un premier temps, l'échantillon MET a été préparé à partir de la poudre de fibre SNZG. La taille des cristaux formés par décomposition spinodale varie entre 10 et 25 nm (**Figure IV.30**). Aussi, on observe la présence des mêmes gouttelettes de taille 1 – 2 nm dans la partie vitreuse que dans les vitrocéramiques massives [Chenu\_2014].



**Figure IV.30 :** Images MET en champ clair de la fibre SNZG broyée avec des cristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  (CEMHTI).

Contraint par la technique de préparation des échantillons pour le MET, nous n'avons pas pu vérifier la dépendance de la taille des cristaux ou de la diffusion de silicium en fonction de la position dans le cœur de la fibre. En sachant que la taille des cristaux et le mécanisme de séparation de phase



dépendent très fortement de la composition du matériau, on peut supposer qu'il y a deux types de séparation des phases dans notre fibre optique :

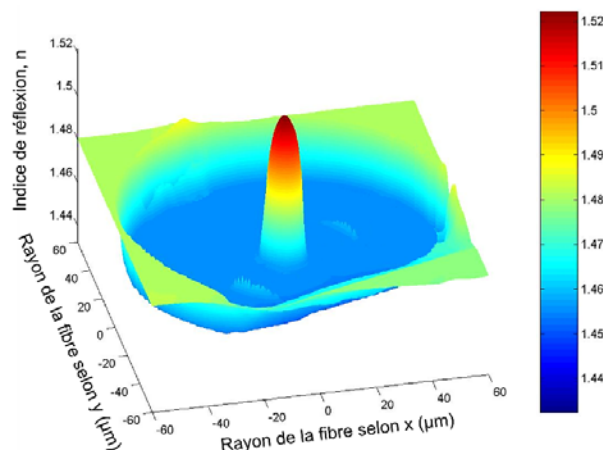
- Décomposition spinodale au centre du cœur de la fibre SNZG avec des cristaux plus grands (zone 1) ;
- Nucléation – croissance à l'interface cœur – gaine avec des cristaux beaucoup plus petits (zone 3) ;
- La zone 2 est intermédiaire et peut comporter les deux types de séparation des phases. Il serait nécessaire de réaliser des études complémentaires.

Dans tous les cas, il est incontestable que le silicium de la gaine diffuse au cœur de la fibre SNZG pendant le fibrage et que le silicium joue un rôle important sur la taille des cristaux. Pour mieux étudier l'effet de silicium diffusé sur les cristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , il est nécessaire de réaliser des échantillons pour le MET par le polissage de fibres, ce qui est complexe et laborieux sachant que la taille du cœur est de  $15\text{ }\mu\text{m}$  contre  $130\text{ }\mu\text{m}$  pour le diamètre de la fibre.

#### Caractérisation optique de la fibre vitrocéramique SNZG

Les propriétés optiques de la fibre vitrocéramique SNZG dépendent fortement de la taille des nanocristaux et de leur distribution au cœur de la fibre optique.

La fibre SNZG possède une différence d'indice entre le cœur et la gaine de  $6.95 \cdot 10^{-2}$  (*Figure IV.31*) à  $667.94\text{ nm}$  mesurée par EXFO NR-9200. Le profil d'indice présente une forme gaussienne, ce qui s'explique par un gradient de diffusion de silicium de la gaine vers le cœur. L'ouverture numérique théorique est de  $0.46$  et la longueur d'onde de coupure calculée de  $\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ .

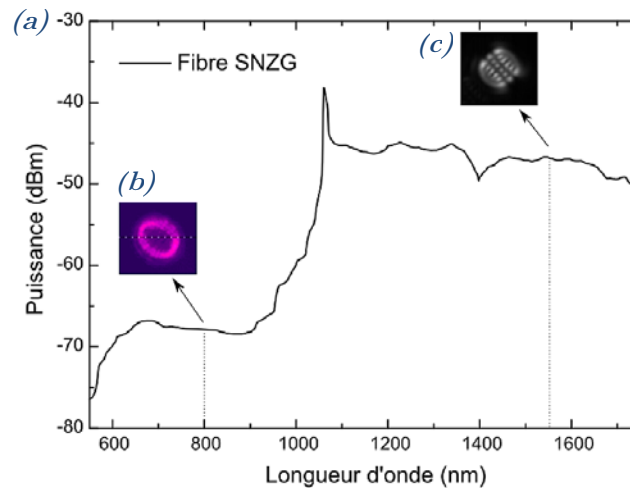


*Figure IV.31 : Image 3D du profil d'indice de la fibre SNZG.*

La fibre SNZG a été testée à l'aide d'une source continuum et d'un analyseur de spectre. La source utilisée est issue de la génération d'un supercontinuum dans une fibre optique microstructurée pompée par un laser YAG : $\text{Nd}^{3+}$  qui émet des impulsions d'une durée de  $600\text{ ps}$  à  $1064\text{ nm}$  avec le

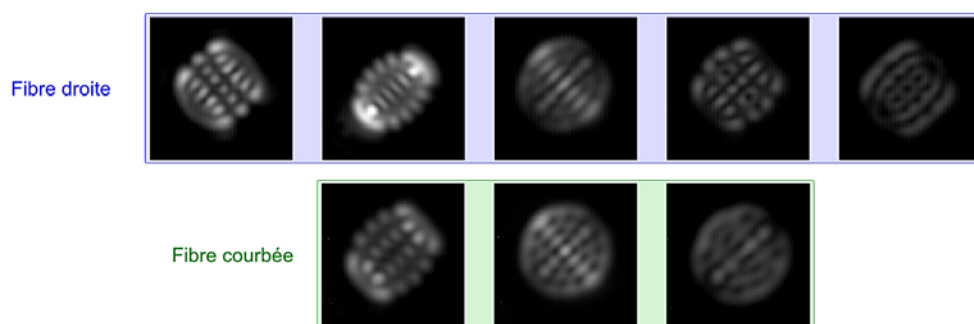
spectre d'émission de 350 à 2000 nm. L'analyseur de spectre (OSA, optical spectrum analyzer) utilisé est de type ANDO AQ6315A et permet de collecter des données de 350 à 1750 nm. Des caméras CCD Silicon (Spiricon SP620U, la fenêtre d'acquisition de 190 à 1100 nm) et CCD InGaAs (Indigo Alpha NIR, la fenêtre d'acquisition de 900 à 1700 nm) ont également été utilisées pour visualiser le profil d'intensité lumineuse en sortie de la fibre.

Le spectre de transmission obtenu sur 45 cm de fibre est présenté sur la **Figure IV.32 (a)**. On observe que le guidage dans le domaine visible est beaucoup plus faible que dans l'IR (intensité transmise plus faible). Cela peut être expliqué par la taille des cristaux, trop grande dans le centre du cœur de la fibre, favorisant la diffusion des rayonnements des plus petites longueurs d'onde. Par ailleurs l'image prise par la caméra CCD Silicon à 800 nm **Figure IV.32 (b)** montre un anneau centré sur le cœur de la fibre dans lequel le rayonnement est d'avantage transmis que dans le reste du cœur. Cela indique que la zone 3 (proche de l'interface cœur – gaine) du cœur guide mieux la lumière que le reste du cœur de la fibre dans le domaine visible. La quantité très importante de silicium ayant diffusé dans cette zone implique que l'on forme peu de cristaux, et que ces derniers sont petits et très distants les uns des autres, ce qui peut expliquer ce type de guidage en forme d'anneau. Dans le domaine de l'IR, on a constaté à l'aide de l'analyseur de spectre et la caméra CCD InGaAs que la fibre transmet mieux les rayonnements que dans le visible (**Figure IV.32 (c)**). De plus, le profil d'intensité observé à la caméra ne présente pas la forme d'anneau observée à 800 nm, ce qui peut indiquer que la diffusion due aux cristaux n'est pas prépondérante dans l'infrarouge. Enfin on remarque un pic à 1380 nm, qui correspond à l'absorption des groupes  $\text{-OH}$ .



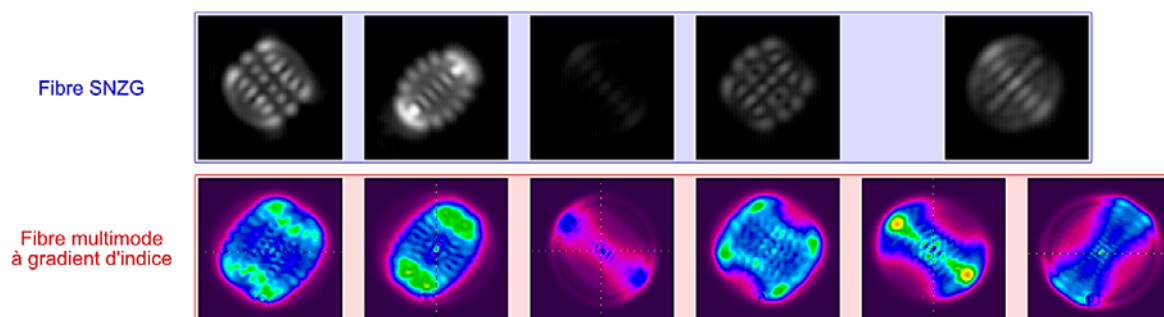
**Figure IV.32 :** (a) Spectre de transmission de la fibre SNZG avec les images à la sortie de la fibre (b) à 800 nm et (c) à 1.55  $\mu\text{m}$ .

Comme on a pu remarquer, la fibre SNZG est fortement multimode à la longueur d'onde 1.55  $\mu\text{m}$ . L'influence des courbures (1 boucle de diamètre de 3 cm) sur les modes principaux est présenté sur la **Figure IV.33**. Les modes retrouvées dans les deux cas sont quasiment les mêmes.



**Figure IV.33 :** Images des modes à la sortie d'une fibre SNZG à  $1.55 \mu\text{m}$  pour sa position droite ou courbée.

Pour comprendre la nature des modes transmis par la fibre SNZG et l'effet des nanocristaux sur le guidage modal, les mêmes manipulations ont été réitérées sur une fibre commerciale, également multimode et possédant un gradient d'indice de réfraction (**Figure IV.34**). On peut constater que les modes obtenus dans la fibre SNZG et dans la fibre commerciale sont les mêmes, ce qui indique que les modes observés dans la fibre SNZG ne sont pas influencés par la présence des nanocristaux au sein du cœur de la fibre vitrocéramique.



**Figure IV.34 :** Images des modes à la sortie d'une fibre SNZG à  $1.55 \mu\text{m}$  et à la sortie d'une fibre commerciale multimode à gradient d'indice.

Cette étude préliminaire des propriétés optiques d'une fibre vitrocéramique avec des nanocristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  a montré que :

- Le guidage dans visible est limité soit par la taille des cristaux au centre du cœur de la fibre soit par la distribution des cristaux ;
- L'effet multimodal de la fibre n'est pas perturbé par la présence des nanocristaux.

### 3.4. Conclusion et perspective

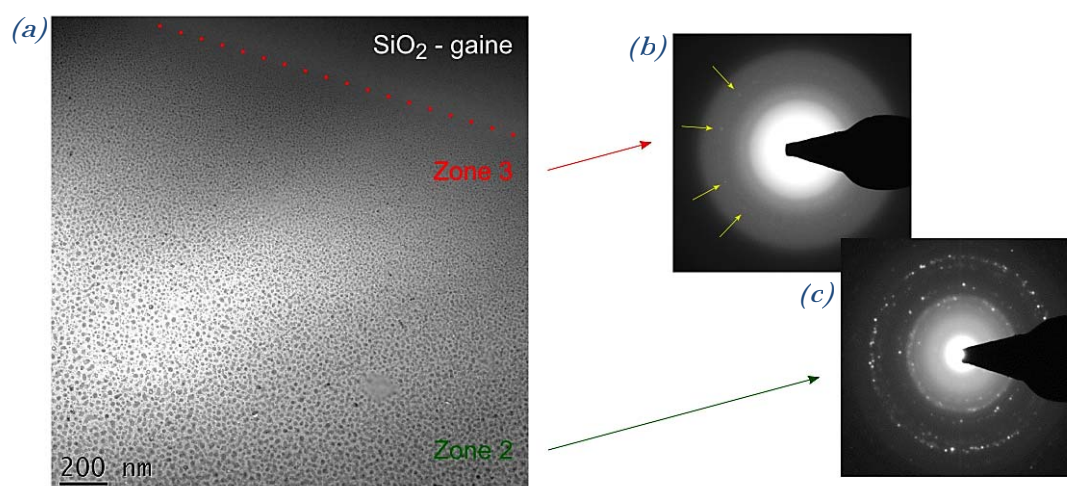
Cette étude préliminaire se poursuit avec le projet ANR FOCAL qui a débuté en octobre 2014. En résumé, les premiers résultats encourageants sont :

- La recette de fibrage de préformes préparées par MPIT est validée. Plus que 150 m de la fibre SNZG avec  $\phi_{\text{cœur}}/\phi_{\text{fibre}} \sim 15/130 \text{ }\mu\text{m}$  et  $\Delta n = 6.95 \cdot 10^{-2}$  ont été étirées.
- La fibre obtenue possède un cœur vitrocéramique avec des cristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , et ce sans traitement thermique complémentaire qui obligerait à enlever le revêtement polymère de la fibre. **A notre connaissance c'est la première fois que cette méthode est utilisée pour réaliser des fibres vitrocéramiques.**
- Les caractérisations chimiques confirment la présence des cristaux  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  au sein du cœur de la fibre SNZG. **Les cristaux formés par décomposition spinodale ont une taille de 10 à 25 nm** (ce qui est semblable à la vitrocéramique massive traitée à  $900^\circ\text{C}$  [Chenu\_2014]).
- L'effet de diffusion du silicium de la gaine vers le cœur de la fibre optique a été bien observé, ainsi que l'effet du gradient de concentration de silicium sur la distribution de taille des cristaux au cœur de la fibre SNZG.
- La fibre SNZG a montré un guidage de la lumière sur 45 cm. Malheureusement, elle est fortement multimode à cause de la taille de son cœur.
- La présence des cristaux au cœur de la fibre est « transparente » pour les rayonnements dans l'infrarouge.

Malgré tous ces résultats, il reste encore des questions à étudier et des paramètres à optimiser :

- Comment les cristaux se forment pendant l'étirage de la fibre, l'optimisation du protocole de fibrage est nécessaire pour gérer la taille des cristaux et leur distribution.
- La taille des cristaux peut être gérée par modification de la composition initiale du verre. Par exemple, S. Chenu a montré l'influence de pourcentage de  $\text{Na}_2\text{O}$  sur la taille des cristaux formés et l'influence de pourcentage de  $\text{SiO}_2$  sur le mécanisme de séparation des phases [Chenu\_2013], [Chenu\_2014].
- La diffusion de silicium de la gaine pendant le fibrage peut être utilisée pour gérer la composition du cœur, la taille et la distribution des cristaux dans le cœur.
- La diffusion de silicium n'est pas linéaire. Pour étudier l'influence du gradient de concentration de silicium sur la taille des cristaux formés (c'est-à-dire pour observer la taille des cristaux en fonction de leur positionnement dans le cœur), il est nécessaire de monter un protocole de préparation d'échantillon pour MET par le polissage des fibres longitudinal ou transversal. La **Figure IV.35** montre un exemple d'image MET obtenue sur la fibre SNZG polie au cours du doctorat de D. Pomarede. Ces images confirment très bien la théorie proposée lors des études préliminaires,

selon laquelle la taille des cristaux et leur distribution varie fortement avec le pourcentage de silicium diffusé. Les images SAED (Selected Area Electron Diffraction) montrent bien la distribution des cristaux en différentes zones du cœur de la fibre SNZG.



**Figure IV.35 :** (a) Image MET en champ clair de la fibre SNZG polie, (b) et (c) images SAED pour deux zones au cœur de la fibre (CEMHTI).

- La diminution de la taille et de la quantité des cristaux peut améliorer le guidage dans le domaine visible, au détriment des propriétés spectroscopiques. Moins de cristaux dans le cœur, signifie moins d'ions luminescents actifs. On rappelle que le but est de garder les propriétés spectroscopiques du matériau massif dans une fibre optique. Un compromis doit donc être trouvé.
- En diminuant la taille des cristaux et la taille du cœur de la fibre vitrocéramique, il doit être possible d'obtenir une fibre ne possédant que le mode fondamentale  $LP_{01}$  et des pertes inférieures à 1 dB/m. Seulement à ce moment-là le dopage pourra être possible.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons démontré une nouvelle voie d'élaboration des fibres vitrocéramiques par le procédé MPIT pour leur application par exemple dans le domaine des amplificateurs et lasers à fibre. Deux matrices vitrocéramiques ( $\text{MgSiO}_3$  et  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ) ont été étudiées et dans chaque cas les fibres vitrocéramiques ont été étirées. Les cœurs vitrocéramiques ont été caractérisés chimiquement et optiquement. C'est résultats encourageants ont permis de proposer une ANR en 2014 qui a été

retenue (FOCAL) et met en commun les savoir-faire du CEMHTI, du SPCTS et d'Xlim, pour ce qui est de la synthèse de vitrocéramique, la caractérisation matériaux et le fibrage.

# Bibliographie

- [Abel\_2013] B. M. Abel, J.C. Mauro, M.M. Smedskjaer, J. M. Morgan, C. L. LaPierre, G. R. Swan, M.E. Mack, A. J. Ellison, « Liquidus surface of MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-forming systems », J. Non-Cryst. Solids, 363, p. 39-45, 2013.
- [Aleksandrov\_2014] L. Aleksandrov, R. Iordanova, Y. Dimitriev, N. Georgiev, T. Komatsu, « Eu<sup>3+</sup> doped 1La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:2WO<sub>3</sub>:1B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass and glass-ceramic », Opt. Materials, 36, p. 1366-1372, 2014.
- [Allix\_2013] M. Allix, S. Chenu, E. Véron, T. Poumeyrol, E. A. Kouadri-Boudjeltia, S. Alahrache, F. Porcher, D. Massiot, F. Fayon, « Considerable improvement of long-persistent luminescence in germanium and tin substituted ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> », Chem. Mater., 25, p. 1600-1606, 2013.
- [Apetz\_2003] R. Apetz, M. P. B. Van Bruggen, « Transparent alumina: A light-scattering model », J. Am. Ceram. Soc., 86 (3), p. 480-486, 2003.
- [Arai\_1986] K. Arai, H. Namikawa, K. Kumata, T. Honda, « Aluminum or phosphorus co-doping effects on the fluorescence and structural properties of neodymium-doped silica glass », J. Appl. Phys., 59 (10), p. 3430-3436, 1986.
- [Auguste\_2014] J. L. Auguste, G. Humbert, S. Leparmentier, M. Kudinova, P. O. Martin, G. Delaizir, K. Schuster, D. Litzkendorf, « Modified Powder-in-Tube Technique based on the consolidation processing of powder materials for fabricating specialty optical fibers », Materials, 7, p. 6045-6063, 2014.
- [Augustyn\_2012] E. Augustyn, M. Zelechower, D. Stroz, J. Chraponski, « The microstructure of erbium-ytterbium co-doped oxyfluoride glass-ceramic optical fibres », Opt. Materials, 34, p. 944-950, 2012.
- [Blanc\_2009] W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, R. Peretti, A. M. Jurdyc, B. Jacquier, M. Foret, A. Roberts, « Erbium emission properties in nanostructured fibers », Appl. Opt., 48 (31), p. 119-124, 2009.
- [Blanc\_2011] W. Blanc, V. Mauroy, L. Nguyen, B. N. Shivakiran Bhaktha, P. Sebbah, B. P. Pal, B. Dussardier, « Fabrication of rare earth-doped transparent glass ceramic optical fibers by modified chemical vapor deposition », J. Am. Ceram. Soc., 94 (8), p. 2315-2318, 2011.
- [Blanc\_2012] W. Blanc, C. Guillermier, B. Dussardier, « Composition of nanoparticles in optical fibers by secondary ion mass spectrometry », Opt. Matter. Exp., 2 (11), p. 1504-1510, 2012.
- [Bohren\_1983] C. F. Bohren, D. R. Huffman, « Absorption and scattering of light by small particles », Wiley, New York, 530 pages, 1983.
- [Chen\_2014] D. Chen, « Near-infrared long-lasting phosphorescence in transparent glass ceramics embedding Cr<sup>3+</sup>-doped LiGa<sub>5</sub>O<sub>8</sub> nanocrystals », J. Europ. Ceram. Soc., 34, p. 4069-4075, 2014.

- [Chenu\_2013] S. Chenu, M. Allix, E. Véron, G. Matzen, T. Cardinal, « Verres et vitrocéramiques nanostructurés transparents dans le visible et l'infrarouge », Demande de brevet français, N° dépôt 1351795, 2013.
- [Chenu\_2014] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, M. Allix, « Long-lasting luminescent  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  transparent glass-ceramics », J. Mater. Chem. C, 2, p. 10002-10010, 2014.
- [D'Acapito\_2014] F. D'Acapito, W. Blanc, B. Dussardier, « Different  $\text{Er}^{3+}$  environments in Mg-based nanoparticles-doped optical fibre preforms », J. Non-Cryst. Solids, 401, p. 50-53, 2014.
- [Dargaud\_2010] O. Dargaud, L. Cormier, N. Menguy, L. Galois, G. Calas, S. Papin, G. Querel, L. Olivi, « Structural role of  $\text{Zr}^{4+}$  as a nucleating agent in a  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics: A combined XAS and HRTEM approach », J. Non-Cryst. Solids, 356, p. 2928-2934, 2010.
- [De La Torre\_2001] A. G. De La Torre, S. Bruque, M. A. G. Aranda, « Rietveld quantitative amorphous content analysis », J. Appl. Cryst., 34, p. 196-202, 2001.
- [Desurvire\_1994] E. Desurvire, « Erbium-doped fiber amplifiers: principles and applications », John Wiley & Sons, New York, 800 pages, 1994.
- [Dugue\_2012] A. Dugue, L. Cormier, O. Dargaud, L. Galois, G. Calas, « Evolution of the  $\text{Ni}^{2+}$  environment during the formation of a  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramic: A combined XRD and diffuse reflectance spectroscopy approach », J. Am. Ceram. Soc., 95 (11), p. 3483-3489, 2012.
- [Dussardier\_2012] B. Dussardier, V. Mauroy, W. Blanc, M. Ude, S. Trzesien, C. Guillermier, X. Bidault, S. Chaussedent, « Erbium-doped transparent glass ceramic optical fibres: Characterization using mass spectroscopy and molecular dynamics modeling », Photonics Global Conference, 4 pages, Singapore, 2012.
- [Fang\_2014] Z. Fang, R. Cao, F. Zhang, Z. Ma, G. Dong, J. Qiu, « Efficient spectral conversion from visible to near-infrared in transparent glass ceramics containing  $\text{Ce}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  nanocrystals », J. Mater. Chem. C, 2, p. 2204-2211, 2014.
- [Gourier\_2014] D. Gourier, A. Bessière, S. K. Sharma, L. Binet, B. Viana, N. Basavaraju, K. R. Priolkar, « Origin of the visible light induced persistent luminescence of  $\text{Cr}^{3+}$ -doped zinc gallate », J. Phys. Chem. Solids, 75 (7), p. 826-837, 2014.
- [Huang\_2013] Y. C. Huang, C. N. Liu, Y. S. Lin, J. S. Wang, W. L. Wang, F. Y. Lo, T. L. Chou, S. L. Huang, W. H. Cheng, « Fluorescence enhancement in broadband Cr-doped fibers fabricated by drawing tower », Opt. Express, 21 (4), p. 4790-4795, 2013.
- [Ikesue\_2008] A. Ikesue, Y. L. Aung, « Ceramic laser materials », Nature Photonics, 2, p. 721-727, 2008.
- [Jung\_2005] I. H. Jung, S. A. Decterov, A. D. Pelton, « Critical thermodynamic evaluation optimization of the  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  system », J. Europ. Ceram. Soc., 25, p. 313-333, 2005.
- [Kuznetsov\_2012] A. S. Kuznetsov, N. T. Cuong, V. K. Tikhomirov, M. Jivanescu, A. Stesmans, L. F. Chibotaru, J. J. Velazquez, V. D. Rodriguez, D. Kirilinko, G. V. Tendeloo, V. V. Moshchalkov, « Effect of heat-treatment on luminescence and structure of Ag nanoclusters doped oxyfluoride glasses and implication for fiber drawing », Opt. Materials, 34, p. 616-621, 2012.



- [Leparmentier\_2010] S. Leparmentier, « Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre / silice ou verre / air / silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres », Manuscrit de thèse, Université de Limoges, 221 pages, 2010.
- [Liao\_2014] L. Liao, S. Jiang, S. Zhou, X. Wei, C. Duan, M. Yin, Y. Chen, « Enhanced unconverted emission in  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  co-doped  $\text{GdPO}_4$  transparent glass ceramics », *Opt. Communications*, 326, p. 130-133, 2014.
- [Liu\_2014] C. N. Liu, Y. C. Huang, Y. S. Lin, S. Y. Wang, P. L. Huanf, T. T. Shih, S. L. Huang, W. H. Cheng, « Fabrication and characteristics of Ce-doped fiber for high-resolution OCT source », *IEEE Photonics Technology Letters*, 26 (15), p. 1499-1502, 2014.
- [Ma\_2014] H. Ma, P. Liu, Q. Yang, D. Deng, S. Xu, « Broadband near-infrared emission from  $\text{Cr}^{4+}$ -doped transparent  $\text{Zn}_{1.7}\text{SiO}_4$  glass ceramic », *Materials Lett.*, 116, p. 13-15, 2014.
- [MacChesney\_1974] D. J. B. MacChesney, P. B. O'Connor, H. M. Presby, « A new technique for preparation of low loss and graded index optical fibers », *Proceedings IEEE*, 62, p. 1278-1279, 1974.
- [Miguel\_2014] A. Miguel, R. Morea, M. A. Arriandiaga, M. Hernandez, F. J. Ferrer, C. Domingo, J. M. Fernandez-Navarro, J. Gonzalo, J. Fernandez, R. Balda, « Structural, optical, and spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-ZnF}_2$  glass-ceramics », *J. Europ. Ceram. Soc.*, 34, p. 3959-3968, 2014.
- [Neuville\_2013] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, L. Montgne, « Du verre au cristal. Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications », *EDP Sciences*, 597 pages, 2013.
- [Ohara\_2009] S. Ohara, H. Masai, Y. Takahashi, T. Fujiwara, Y. Kondo, N. Sugimoto, « Space-selectively crystallized fiber with second-order optical nonlinearity for variable optical attenuation », *Opt. Lett.*, 34 (7), p. 1027-1029, 2009.
- [Orlhac\_2001] X. Orlhac, C. Fillet, P. Deniard, A. M. Dulac, R. Brec, « Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by Rietveld method », *J. Appl. Cryst.*, 34, p. 114-118, 2001.
- [Pan\_2011] Z. W. Pan, Y. Y. Lu, « Near infrared doped phosphors having a zinc, germanium, gallate matrix », *Patent WO 2011/035292 A2*, 2011.
- [Pan\_2012] Z. W. Pan, Y. Y. Lu, F. Liu, « Sunlight-activates long-persistent luminescence in the near-infrared from  $\text{Cr}^{3+}$ -doped zinc gallogermanates », *Nature Materials*, 11, p. 58-63, 2012.
- [Quimby\_1999] R. S. Quimby, B. G. Aitken, « Effect of population bottlenecking in Pr fiber amplifiers with low-phonon hosts », *IEEE Photonics Technology Letters*, 11 (3), p. 313-315, 1999.
- [Samson\_2001] B. N. Samson, P.A. Tick, N. F. Borrelli, « Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier », *Opt. Lett.*, 26 (3), p. 145-147, 2001.
- [Samson\_2002] B. N. Samson, L. R. Pincney, J. Wang, G. H. Beall, N. F. Borrelli, « Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber », *Opt. Lett.*, 27 (15), p. 1309-1311, 2002.

- [Shon\_2011] I. J. Shon, I. Y. Ko, H. S. Jun, K. T. Hong, S. H. Oh, J. M. Doh, J. K. Yoon, « Rapid consolidation of nanostructures MgO-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> composites by high frequency induction heated sintering », J. Ceram. Processing Research., 12 (3), p. 314-318, 2011.
- [Tick\_1995] P. A. Tick, N. F. Borrelli, L. K. Cornelius, M. A. Newhouse, « Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications », J. Appl. Phys., 78 (11), p. 6367-6374, 1995.
- [Tick\_1998] P. A. Tick, « Are low-loss glass-ceramic optical waveguides possible? », Opt. Letters, 23 (24), p. 1904-1905, 1998.
- [Tick\_2000] P. A. Tick, N. F. Borrelli, I. M. Reaney, « The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials », Opt. Materials, 15, p. 81-91, 2000.
- [Townsend\_1987] J. E. Townsend, S. B. Poole, D. N. Payne, « Solution-doping technique for fabrication of rare-earth-doped optical fibres », Electronics Lett., 23 (7), p. 329-331, 1987.
- [Van\_2014] T. T. Van, S. Turrell, B. Capoen, L. V. Hieu, M. Ferrari, D. Ristic, L. Boussekey, C. Kinowski, « Environment segregation of Er<sup>3+</sup> emission in bulk sol-gel-derived SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> glass ceramics », J. Mater. Sci., 49, p. 8226-8233, 2014.
- [Waclawska\_2006] I. Waclawska, M. Szumera, « Influence of MgO (CaO) on the structure of silicate-phosphate glasses. TA and NMR study », J. Therm. Anal. Calor., 84 (1), p. 185-190, 2006.
- [Wang\_1993] Y. Wang, J. Ohwaki, « New transparent vitroceramics codoped with Er<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup> for efficient frequency upconversion », Appl. Phys. Lett., 63 (24), p. 3268-3270, 1993.
- [Wu\_1993] P. Wu, G. Eriksson, A. D. Pelton, M. Blander, « Prediction of the thermodynamic properties and phase diagrams of silicate systems – Evaluation of the FeO-MgO-SiO<sub>2</sub> system », ISIJ International, 33 (1), p. 26-35, 1993.
- [Yang\_2003] J. Yang, S. Dai, N. Dai, S. Xu, L. Wen, L. Hu, Z. Jiang, « Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the spectroscopic properties of erbium-doped bismuth silicate glasses », J. Opt. Soc. Am. B, 20 (5), p. 810-815, 2003.
- [Zhuang\_2014] Y. Zhuang, S. Tababe, J. Qiu, « Wavelength tailorability of broadband near-infrared luminescence in Cr<sup>4+</sup>-activated transparent glass-ceramics », J. Am. Ceram. Soc., 97 (11), p. 3519-3523, 2014.



# Conclusion générale

Au cours des trois années de mon doctorat, j'ai mené plusieurs études sur des verres, des vitrocéramiques et sur le comportement de ces matériaux au sein de fibres optiques lors de leurs fabrications. Ces études ont nécessité la synthèse de matériaux *via* l'utilisation et l'optimisation des procédés de Melt – Quenching et Fusion  $\text{CO}_2$  afin d'accommoder au mieux les spécificités de chaque composition. A cette occasion j'ai pu mettre en place le procédé de fabrication par Melt – Quenching au sein du laboratoire Xlim, ce qui a permis d'une part d'internaliser la fabrication des verres  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  initialement fournis par le laboratoire IPHT (Jena, Allemagne), sans perte de qualité ni dérive des propriétés des produits synthétisés, d'autre part de doter le laboratoire Xlim d'une chaîne complète de fabrication de fibres optiques innovantes allant de la synthèse des matériaux vitreux jusqu'à la caractérisation des fibres optiques réalisées. Ce travail a également permis d'apporter les savoir-faires qui pouvaient manquer à l'équipe en matière de synthèses et de caractérisation de verres et vitrocéramiques ainsi que les démarches de choix de matériaux qui découlent de la connaissance de leurs propriétés. Cela s'est par exemple traduit par la formulation d'un verre  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  à partir des valeurs des coefficients thermo-optiques des oxydes de silice, de phosphore et de germanium qui le compose, dans l'objectif de réaliser un verre avec un faible coefficient thermo-optique. Ce coefficient reste néanmoins à mesurer expérimentalement.

La méthode MPIT a largement été utilisée au cours de mes travaux pour la fabrication des fibres optiques du fait de la grande souplesse qu'elle permet du point de vue de la nature des matériaux utilisables pour réaliser des fibres optiques. Ce procédé a été introduit au laboratoire par S. Leparmentier au cours de sa thèse de doctorat. Ces travaux ont inspiré deux types de préparations de préforme au cours de mes recherches. Dans un premier cas on a introduit la poudre de verre dans la gaine de la fibre optique, plus précisément au niveau des zones de contraintes des fibres à maintien de polarisation présentées dans le Chapitre II. Un second type de préparation de préforme est présenté dans le Chapitre III, dans laquelle la poudre de verre  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$  est insérée à l'intérieur d'un tube, à la place du futur cœur de la fibre. Cette méthode a été validée sur des verres aussi bien que sur les vitrocéramiques présentées dans le Chapitre IV.

Le Chapitre I permet aux futurs lecteurs, opticiens et physiciens qui reprendront mes travaux de retrouver les notions relatives à la chimie des matériaux nécessaires à la compréhension des problématiques liées à la fabrication de fibres multimatériaux.

Ensuite, le Chapitre II reprend les résultats obtenus suite au développement d'une fibre à maintiens de polarisation de type Panda, où les zones de contraintes sont générées par l'introduction d'un verre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ . La fabrication de ces fibres nécessite dans un premier temps la mise en

place du procédé de fabrication du verre au laboratoire Xlim. La conception des préformes à dans un second temps nécessité une attention particulière puisqu'il a fallu combiner les méthodes de Stack-and-Draw et MPIT pour réaliser la géométrie souhaitée, sachant que la fonctionnalisation de la gaine de la fibre avec une poudre de verre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  est une réalisation inédite à Xlim. De la même manière, un banc de mesure interférométrique Sagnac (Fiber Loop Mirror) a été mis en place pour mener les caractérisations de la fibre ainsi élaborée. Ces travaux ont démontré que les propriétés de transmission et de guidage de la fibre ne sont pas perturbées par le verre introduit dans les zones de stress d'une part, et que ce verre est seul responsable de la biréfringence induite dans la fibre d'autre part. La sensibilité de cette fibre vis-à-vis de la déformation (courbure et étirement) et de la température a été mesurée et elle a été comparée avec une fibre commerciale. Les mesures expérimentales associées à des simulations numériques ont permis de démontrer l'intérêt de ma démarche. L'optimisation du design de la fibre à partir des simulations numériques, il sera possible de maximiser les performances de ce capteur. De plus il est également possible de remplacer le verre introduit dans les zones de contraintes par d'autres matériaux ayant des propriétés plus intéressantes afin d'améliorer la sensibilité du capteur. La principale limite dans le choix du matériau de contrainte réside dans sa compatibilité avec le procédé MPIT. Les résultats obtenus jusqu'à présent sont suffisamment originaux pour envisager de les soumettre pour une publication.

Le Chapitre III décrit l'étude menée sur la synthèse, la mise en œuvre et la caractérisation de verres appartenant au système  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ , intéressants pour une application dans les fibres optiques du fait de leurs propriétés optiques originales. Pour cela, un protocole de synthèse et de caractérisations matériaux et optiques ont été mis en place à Xlim. L'étude du système ternaire qui s'en est suivi a permis de dégager deux compositions qui sont de bons candidats pour une application dans l'optique et de démontrer la forte influence du phosphore sur la coloration, la viscosité et les contraintes thermiques. Les verres sélectionnés présentent tous deux des pourcentages de phosphores supérieurs à ceux qui ont déjà été publiés dans la littérature et on fait l'objet de caractérisations optiques et chimiques. Il sera intéressant de poursuivre ces caractérisations par une mesure de coefficient thermo-optique de ce verre et d'étudier l'influence de la composition sur ce dernier. Le fibrage et la caractérisation des compositions retenues au cours de l'étude pourra permettre la caractérisation des performances des fibres, notamment vis-à-vis de l'effet Raman.

Enfin le Chapitre IV est dédié à la fabrication de fibres vitrocéramiques par le procédé MPIT pour des applications dans les domaines des amplificateurs et des lasers à fibres. Cette approche nouvelle a permis le fibrage de deux compositions. L'étude de la première fibre vitrocéramique, comportant des cristaux de  $\text{MgSiO}_3$  (matrice initiale du cœur  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ), à portée sur l'effet de différents procédés de préparation du matériau et du fibrage sur la taille des cristaux dans le cœur de la fibre. Cette étude nous a permis de vérifier la faisabilité d'élaboration de fibres vitrocéramiques par le procédé MPIT. De plus, le pourcentage de dopage atteignable par cette méthode est plus élevé et les pertes optiques plus faibles que ce que permet la MCVD. Une publication est en cours de

rédaction à ce propos. La deuxième fibre vitrocéramique est basée sur la matrice  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO-Ga}_2\text{O}_3$  contenant des cristaux de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  en possédant un degré élevé de cristallisation. Dans ce cas-ci la fabrication par MCVD est impossible du fait de la non disponibilité de précurseurs adéquat. Chaque fibre vitrocéramique a fait l'objet de caractérisations chimiques et optiques. Par ailleurs nous avons mis en évidence le phénomène de diffusion de silicium de la gaine vers le cœur de la fibre optique au cours du fibrage, ce qui influence fortement la taille des cristaux formés dans la vitrocéramique. Les résultats encourageant qui ont été obtenus ont permis l'obtention d'une ANR en 2014 (FOCAL) en partenariat avec les laboratoires CEMHTI, du SPCTS et de Xlim. Ces travaux se poursuivront dans le cadre de l'ANR avec la thèse de D. Pomarede.

Cette thèse a été riche d'enseignement pour moi dans la mesure où elle m'a permis d'apprendre les méthodes de fabrication des préformes par MPIT, les savoir faire relatifs à la fabrication des fibres optiques et des méthodes de caractérisation des fibres optiques qui m'étaient inconnues à mon arrivée. Grâce aux connaissances acquises au cours de mon cursus et aux savoirs transmis par mes encadrants j'ai pu mener à bien ces projets de recherches.



# Annexes

---

---

## Sommaire

---

---

Annexe I. Fabrication d'un verre de silice homogène dopé à l'oxyde de germanium par fusion laser CO <sub>2</sub> .....	193
Annexe II. Diffusion pendant le fibrage .....	199
Annexe III. Information complémentaire pour le Chapitre II.....	205
Bibliographie .....	211



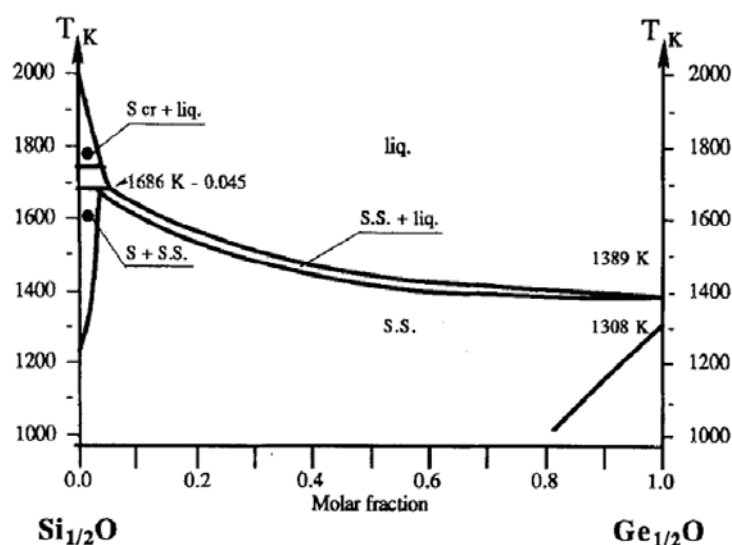


# Annexe I

## Fabrication d'un verre de silice homogène dopé à l'oxyde de germanium par fusion laser CO<sub>2</sub>

Cette étude a été réalisée en collaboration entre l'entreprise Cerinnov (L. Cochain, Q. Joly, A. Hory) et les laboratoires de recherches SPCTS (G. Delaizir, P. Thomas) et Xlim (S. Leparmentier, M. Kudinova, J. L. Auguste, G. Humbert) de l'Université de Limoges. Elle a consisté à développer une nouvelle méthode de synthèse de verres à haute température par la fusion de poudre par laser CO<sub>2</sub>. Cette méthode permet de dépasser la barrière de température imposée par le Melt – Quenching (1700°C) et d'atteindre de très hautes températures (jusqu'à 3000°C).

Un verre germanosilicate a été choisi pour établir le protocole de synthèse par Fusion des poudres par Laser CO<sub>2</sub> (FL). On note que le verre de silice dopé ~ 3 % mol. d'oxyde de germanium est couramment utilisé dans le domaine de l'optique pour fabriquer le cœur des fibres optiques. Il est obtenu par la voie vapeur (MCVD) pendant l'élaboration de la préforme à partir des précurseurs chlorés. Sa fabrication par le procédé MQ est impossible à cause de la température de fusion du mélange des oxydes supérieure à la température limite du procédé (*Figure A.I.1*, [*Kracek\_1930*]). Par contre, l'utilisation de la FL peut nous permettre de faire fondre ce type de mélange et de fabriquer un verre massif. Pendant ces études de mise en place du protocole de fabrication du verre germanosilicate, la composition initiale a été fixée comme 93SiO<sub>2</sub>-7GeO<sub>2</sub> (% mol.) (SG).



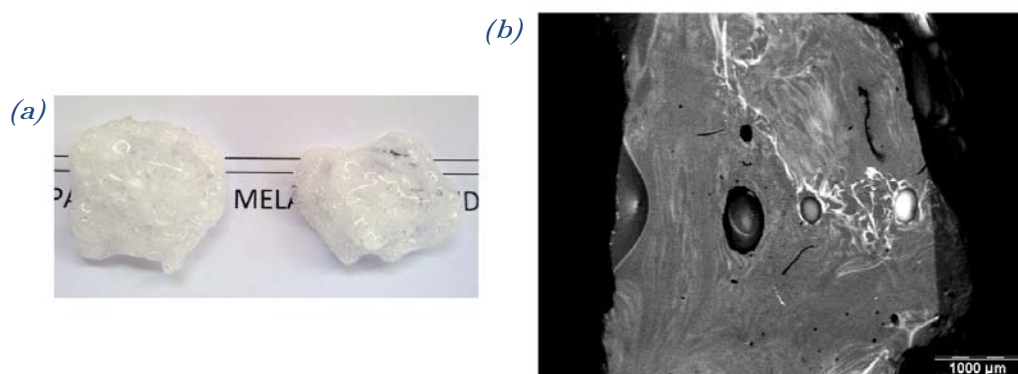
*Figure A.I.1 : Diagramme de phase du système binaire  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ , [Kracek\_1930].*

### Premier essai de fusion

Le premier essai relève d'un protocole très simplifié :

- Les précurseurs sont mélangés manuellement ;
- La masse du mélange fondu en une fois est  $\sim 3$  g ;
- Une seule étape de fusion est effectuée ;
- La fusion est ponctuelle.

La *Figure A.I.2 (a)* présente une photo des verres fabriqués. On remarque la présence de nombreuses bulles dans le verre, ce qui lui donne cet aspect opaque. La DRX (Bruker D 5000) sur une poudre de ce verre confirme que sa structure est amorphe. Par contre, le MEB – BSE (Cambridge Stereoscan 260) révèle une forte inhomogénéité de composition (*Figure A.I.2 (b)*), une phase riche en silice (zones grises) et l'autre en germanium (zones claires). De plus les mesures EDS quantitatives ont montré une perte importante de germanium (2.3 % mol. au lieu de 7 % mol.). Le verre contiendrait moins de  $\text{GeO}_2$  que prévu, ceci pouvant être dû à une perte par vaporisation de l'oxyde de germanium ( $T_{\text{fusion}} \sim 1100^\circ\text{C}$ , [Weber\_2002]) pendant la synthèse. Cette hypothèse est cohérente avec l'observation faite d'une grande quantité de fumée s'échappant du creuset lors de la fusion du verre.

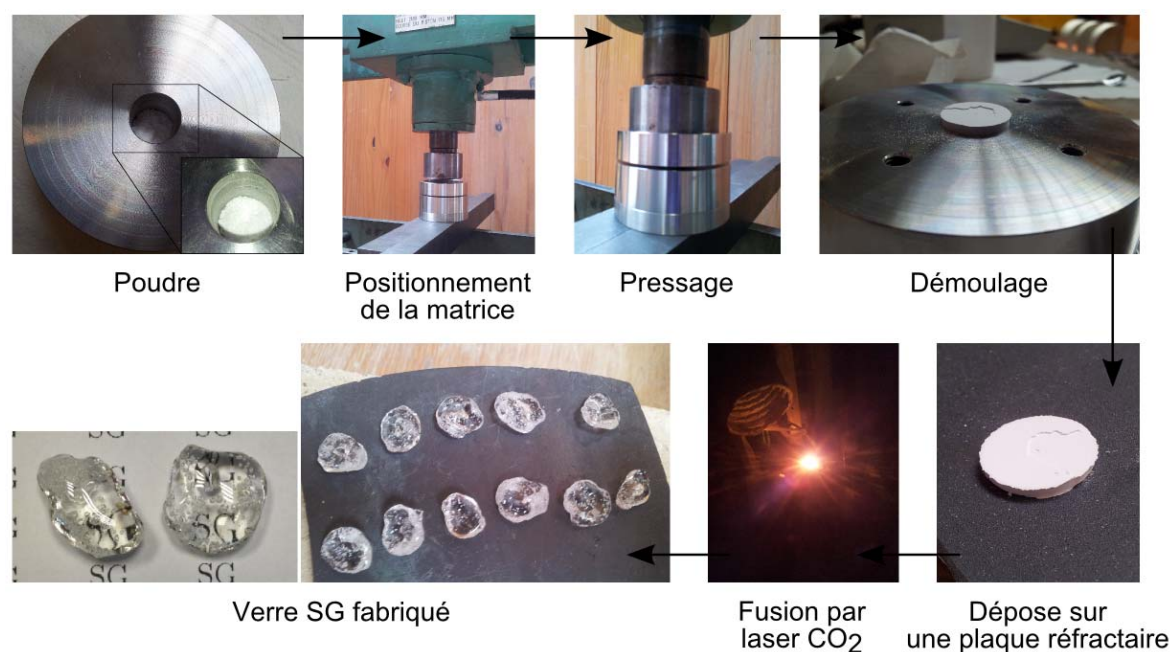


**Figure A.I.236 :** (a) Image du verre SG obtenu et (b) son images pris par MEB – BSE (les traits blancs correspondent à une phase riche à germanium).

Ce premier essai a montré clairement les pistes d'amélioration. Notamment, il faut augmenter l'homogénéité du verre et diminuer les pertes de germanium par vaporisation. Suite à plusieurs campagnes d'essais, le protocole de préparation et de synthèse a été établi.

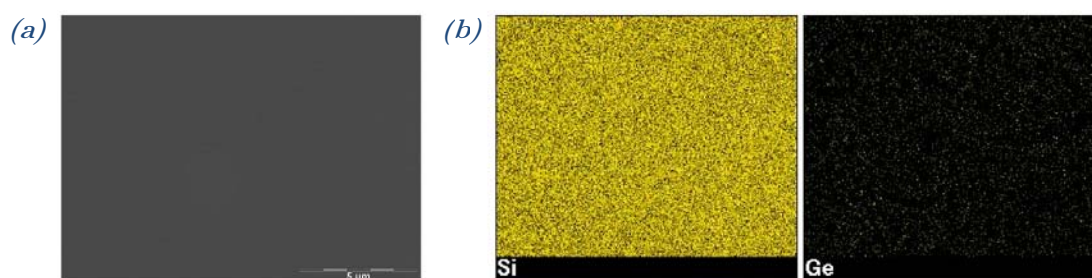
#### Les résultats d'optimisation du protocole de FL

Le protocole final consiste en plusieurs étapes (**Figure A.I.3**). Tout d'abord, les précurseurs du verre doivent être broyés (pour uniformiser leur granulométrie) et séchés (l'oxyde de silicium à 1000°C et l'oxyde de germanium à 550°C pendant 24 heures). Le mélange des précurseurs est ensuite préparé au broyeur planétaire (Retsch PM 100) pendant une heure à 450 tr/min et il subit un traitement thermique de 4 heures à 560°C (pour enlever l'humidité restante et faciliter la fusion). Pour diminuer les pertes de germanium lors des traitements à hautes températures ([Dorn\_1991]), la poudre a été compressée en pastille de diamètre de 20 mm (correspond à la taille du faisceau de laser CO<sub>2</sub>) et d'environ 1 mm d'épaisseur. La masse d'une pastille est environ 0.8 g. La pastille est placée sur une plaque réfractaire et est fondue par laser CO<sub>2</sub> (une minute sur chaque face). Le verre obtenu est transparent et contient quelques bulles. Le cycle de fusion a été répété 4 fois avec un broyage (1 heure à 450 tr/min) entre chaque cycle afin de maximiser l'homogénéité du verre. La fabrication de plusieurs pastilles confirme la répétabilité du résultat.



**Figure A.I.337 :** Représentation du protocole de synthèse du verre SG par la fusion des poudres par le laser CO<sub>2</sub>.

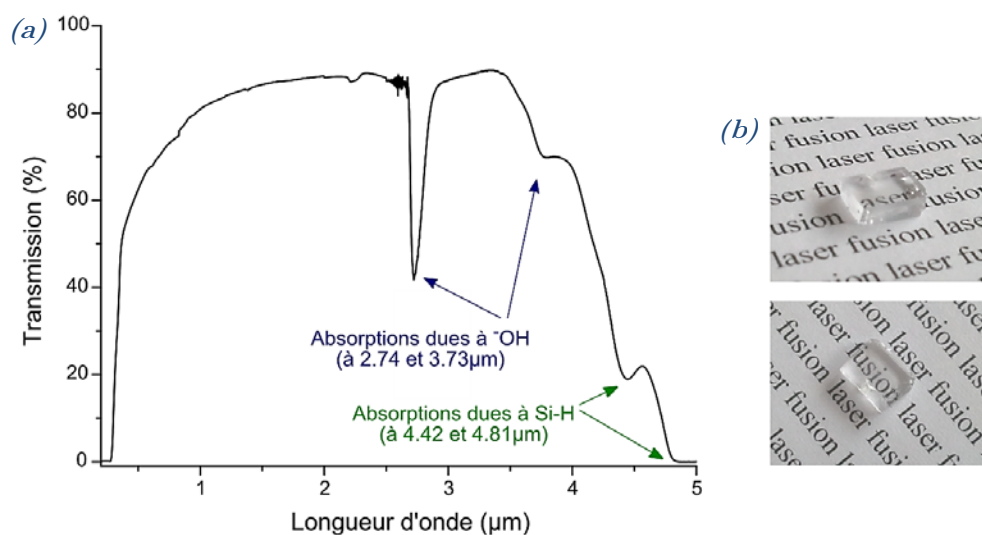
La DRX sur une poudre de ce verre confirme que sa structure est amorphe. Le MEB – BSE et la cartographie des éléments ont confirmé l’homogénéité du verre fabriqué (**Figure A.I.4**), sous un agrandissement important aucune séparation de phases n’a été observée. Les résultats d’analyse quantitative EDS présente  $5.2 \pm 0.6$  % GeO<sub>2</sub> et  $94.8 \pm 0.9$  % SiO<sub>2</sub> (% mol.), ce qui démontre l’efficacité des améliorations apportées au protocole de synthèse.



**Figure A.I.4 :** (a) Images MEB – BSE et (b) cartographies pour les atomes de Si et de Ge du verre SG obtenu par FL en utilisant le protocole optimisé.

Le spectre de transmission du verre SG a été acquis à l’aide d’un spectromètre (VARIAN Casy 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometre) sur des échantillons de 2.11 mm d’épaisseur et est présenté sur la **Figure A.I.5**. Il montre que le verre fabriqué est de bonne qualité optique avec une large fenêtre de transmission de 250 nm à 4.7  $\mu$ m. Notamment, le verre transmet environ 88 % de

lumière de 1.5 à 3.5  $\mu\text{m}$ . On remarque la présence de certains pics d'absorption dus aux groupements  $\text{OH}$  (à 2.74 et 3.73  $\mu\text{m}$ ) et la liaison  $\text{Si-H}$  (à 4.42 et 4.81  $\mu\text{m}$ ).



*Figure A.I.538 : (a) Spectres de transmission du verre SG d'épaisseur 2.11 mm et (b) l'image d'échantillon du verre.*

## Conclusion

Au cours de cette étude nous avons développé un procédé de fabrication d'un verre de silice homogène dopé à l'oxyde de germanium par fusion laser  $\text{CO}_2$ . La composition du verre étudié n'est pas synthétisable par MQ à cause de la limite en température. Comme le montrent les résultats expérimentaux sur la caractérisation du verre  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ , le développement du protocole a été un succès.

Cette démonstration ouvre la possibilité de fabrication des verres, voir des vitrocéramiques (exemple dans le paragraphe 2.2. de Chapitre IV), à très haute température (supérieure à 1900°C). Le protocole développé peut être adapté et utilisé pour d'autres matrices.



## Annexe II

# Diffusion pendant le fibrage

La fabrication de fibres optiques multimatériaux consiste à étirer à haute température des préformes constituées d'une gaine (généralement en silice) et d'un cœur dont la composition varie plus ou moins fortement de celle de la gaine. Dans le cadre de cette étude, le matériau utilisé pour le cœur de la fibre est un verre SAL de composition  $82\text{SiO}_2\text{-}11,6\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}6,4\text{La}_2\text{O}_3$ . (% mol.) La mise en contact à haute température de matériaux de compositions chimiques différentes s'accompagne, comme nous l'avons constaté, d'une diffusion des espèces et notamment de la diffusion du silicium de la gaine vers le cœur de la fibre optique. Dans cette annexe on se propose d'apporter un éclairage supplémentaire sur ces phénomènes de diffusion afin d'en comprendre les mécanismes et de proposer des solutions permettant de les accommoder.

### Lois physico-chimique de diffusion

Tout d'abord, on précise que l'on entend par diffusion un déplacement aléatoire et irréversible d'atomes ou de lacunes activé par la température et dont la longueur est au moins égale à une fois la distance interatomique. Ce phénomène est souvent modélisé par les premières et secondes lois de Fick pour les régimes de diffusion stationnaires et transitoires respectivement.

La première loi de Fick indique que si l'on considère un flux  $J$  d'atomes passant à travers une surface dans une direction  $x$  perpendiculaire à cette surface, alors la variation de la concentration en cet atome selon la direction  $x$  est donnée par la relation :

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (A.II.1)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce.

Cette équation traduit le fait qu'un gradient de composition au sein d'un milieu entraîne un flux de matière allant des zones les plus concentrées vers les zones moins concentrées, et que l'intensité de ce flux est proportionnelle au gradient de concentration et à la mobilité des atomes exprimée par le coefficient de diffusion. Il est intéressant de noter que le coefficient de diffusion peut être exprimé tel que :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_t + \Delta H_f}{k \cdot T}\right) \quad (A.II.2)$$

où  $\Delta H_t + \Delta H_f$  représente l'enthalpie d'activation de la diffusion,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Le coefficient de diffusion dépend donc des propriétés thermodynamiques du système, c'est-à-dire de son état thermodynamique (solide, liquide, gazeux), de la nature de l'espèce considérée (par



exemple de taille de l'atome, de charges portées), du mécanisme de diffusion à l'œuvre (diffusion lacunaire, transport gazeux, etc.), etc. On note enfin que le coefficient de diffusion caractérise la mobilité d'une espèce à une température donnée et est directement dépendant de l'agitation thermique. Il peut alors être décrit par une relation d'Arrhénius de la forme :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R \cdot T}\right) \quad (A.II.3)$$

où  $Q$  est l'énergie d'activation de la diffusion,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température absolue, et  $D_0$  est le facteur de fréquence (mêmes dimensions que  $D$ , sa valeur est celle du coefficient de diffusion pour  $1/T = 0$ , c'est-à-dire pour une température infinie).

La seconde loi de Fick exprime la variation de la concentration en un point donné en fonction du temps. Elle est donnée par la relation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left( D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (A.II.4)$$

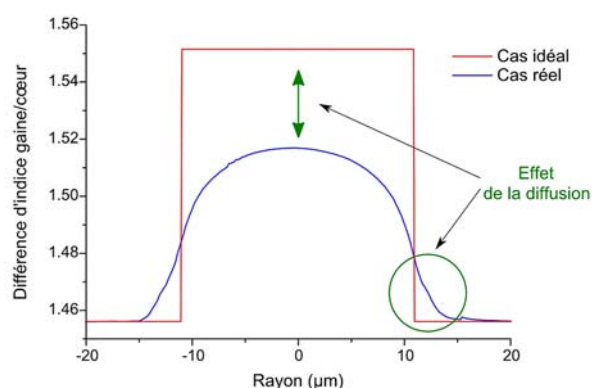
Dans le cas où le milieu est isotrope ( $D$  constant dans toutes les directions) et si l'on considère une diffusion uniquement suivant la direction  $x$ , il apparaît que la variation de concentration en fonction du temps est égale à la dérivée seconde de la concentration par rapport à la position :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (A.II.5)$$

On comprend donc que **le coefficient de diffusion est d'autant plus grand que la température est élevée et que les gradients de composition sont forts dans le système**. Dans le cas des fibres optiques multimatériaux, on se place dans des conditions où l'on a un fort gradient de composition entre la gaine et le cœur, et où les verres constituant la gaine et le cœur sont au-dessus de leurs températures de transition vitreuses lors du fibrage (c'est-à-dire que la température est élevée et que les matériaux sont dans un état de liquide visqueux), ce qui favorise largement les phénomènes de diffusion. Cela conduit à l'apparition de gradients de composition dans les fibres, et par suite à des gradients des propriétés qui dépendent de la composition.

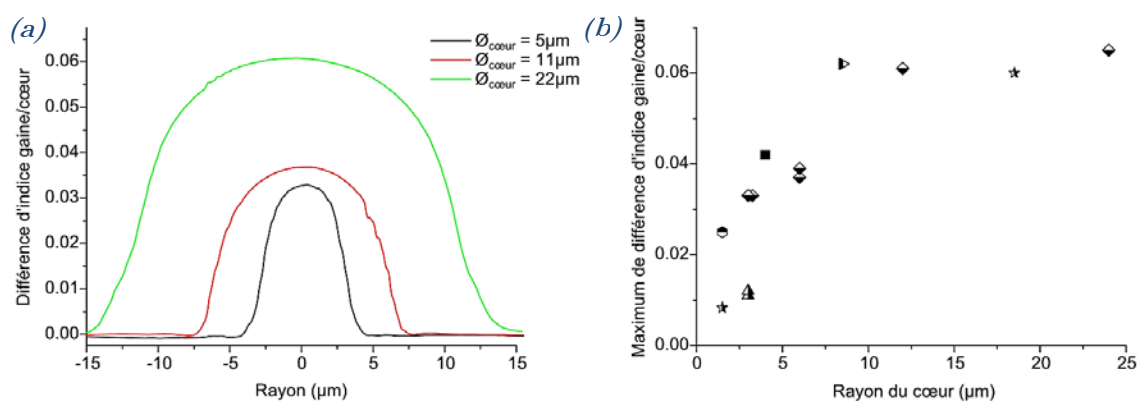
### **L'effet de la diffusion sur le profil d'indice de réfraction**

La *Figure A.II.1* présente la comparaison des profils d'indice de réfraction dans deux cas idéal (en rouge) et réel (en bleu). On peut voir que dans le cas idéal, le profil d'indice de réfraction est abrupt et présente une valeur maximale correspondant à la différence d'indice de réfraction entre les matériaux du cœur et de la gaine purs. Sur la seconde courbe, on peut voir un exemple de profil d'indice réel où, sous l'effet de la diffusion, la forme du profil d'indice de réfraction est moins abrupte et présente un gradient au lieu d'un saut d'indice.



**Figure A.II.139 :** Profils d'indices idéal et altéré par la diffusion de fibres optiques multimatériaux.

Au cours de ses travaux de thèse de S. Leparmentier [Leparmentier\_2010], elle a montré expérimentalement l'effet de la diffusion sur les profils d'indices de réfraction de fibres optiques multimatériaux à cœurs SAL de différents diamètres et à gaine silice. La **Figure A.II.2 (a)** montre le résultat des mesures de profils d'indices. On constate que les profils présentent une forme en cloche propre aux fibres à gradient d'indice, alors même que la structure des préformes était à saut d'indice. L'amplitude du gradient d'indice de réfraction décroît lorsque le diamètre du cœur de la fibre passe de 22 à 5  $\mu\text{m}$ . Plusieurs fibres multimatériaux à cœur SAL ont été étirées pendant la thèse de S. Leparmentier avec différents rayons de cœur. En regroupant toutes les données des profils d'indice de réfraction, on constate que lorsque le diamètre du cœur passe de 1.5 à 24  $\mu\text{m}$ , la différence maximale d'indice de réfraction augmente et tend vers la valeur théorique (**Figure A.II.2 (b)**). Cela indique une diffusion d'espèces dans le cœur qui tend à le diluer et à réduire l'indice de réfraction du matériau. Cet effet est moins marqué dans les cœurs de gros diamètres.

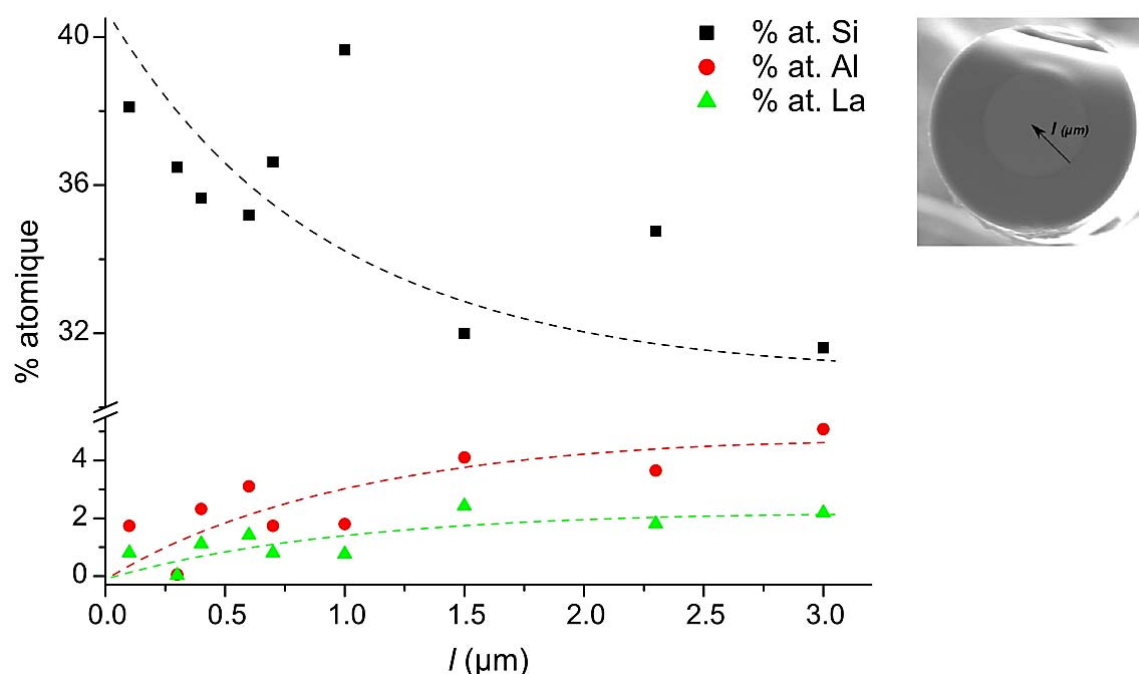


**Figure A.II.240 :** (a) Profils d'indices de réfraction des fibres multimatériaux à cœur SAL et (b) valeurs maximales des différences d'indices de réfraction en fonction du diamètre du cœur (les différentes formes des points correspondent aux différentes campagnes de fibrages).

### L'origine de gradient d'indice de réfraction dans les fibres multimatériaux

Afin de confirmer l'origine de ce gradient d'indice de réfraction suivant le diamètre du cœur de la fibre, nous avons réalisé des mesures semi-quantitatives de composition sur ces fibres. La **Figure A.II.3** montre le résultat des mesures EDS réalisées le long d'un rayon du cœur de l'une des fibres à cœur SAL et gaine silice. Ces mesures montrent une évolution des pourcentages atomiques en Si, Al et La cohérente avec la forme des profils d'indice de réfractions des fibres. Les concentrations en La et Al sont plus fortes au centre du cœur qu'à l'interface cœur/gaine, ce qui donne un indice de réfraction plus élevé au centre qu'à l'interface.

De plus, la composition initiale en Si, Al et La dans le verre SAL utilisé est 27,33 %, 4,64 % et 2,56 % (% mol.) respectivement. Les mesures EDS sur fibres de différentes campagnes de fibrages révèlent une concentration en Si de 39 % à l'interface cœur/gaine et 32 % au centre du cœur, soit beaucoup plus que la valeur initiale. Cela s'explique par la diffusion du silicium provenant de la gaine vers le cœur de la fibre, de manière analogue aux observations faites sur fibres obtenues par Rod-in-Tube présentée par Ballato [Ballato\_2009]. On note également que la diffusion de La et Al du cœur vers la gaine est mise en évidence par une diminution des concentrations de ces espèces par rapport aux valeurs théoriques à l'interface cœur/gaine. Ce phénomène est vraisemblablement induit par le gradient de concentration en Al et La existant entre le cœur SAL et la gaine de silice pure. Il explique la forme du profil d'indice de réfraction et la réduction de la différence d'indice de réfraction au niveau de l'interface entre le cœur et la gaine.



**Figure A.II.341** : Mesures EDS effectuées sur les fibres multimatériaux à cœur SAL et gaine de silice.

## Conclusion et perspective

Cette étude démontre l'importance du phénomène de diffusion lors de la fabrication de fibres optiques multimatériaux sur les propriétés des produits finaux et que ce paramètre doit être pris en compte pour concevoir et fabriquer ces fibres.

La diffusion lors du fibrage est un paramètre qui influence fortement la composition ainsi que les propriétés optiques du cœur des fibres. Afin de limiter les effets négatifs de ce phénomène, plusieurs stratégies peuvent être mises en œuvre. Weiss [Morris\_2011] et Hou [Hou\_2015] proposent d'utiliser la diffusion du silicium pour réaliser une réaction chimique avec l'un des composants du cœur, le produit de cette réaction étant soit gazeux, soit intéressant pour l'application. Il est également envisagé de déposer par voie sol-gel une barrière de diffusion à l'intérieur des tubes utilisés pour la fabrication des préformes, de sorte à limiter voir supprimer la diffusion d'espèces à l'interface cœur/gaine lors du fibrage. La réalisation d'une barrière parfaite compatible avec les contraintes du fibrage reste cependant un challenge. C'est pourquoi il peut être indispensable d'anticiper ce phénomène en adaptant :

- Les compositions initiales (compositions initiales moins riches en silicium par exemple) de sorte à récupérer une composition intéressante après fibrage, [Huang\_2013] ;
- Les conditions de fibrages (fibrages moins chauds et plus rapides afin de limiter la diffusion).



# Annexe III

## Information complémentaire

### pour le Chapitre II

Dans cette annexe nous donnons des informations complémentaires concernant :

- Les données sur la composition et les propriétés thermomécaniques de différents verres disponibles sur le marché et choisis pour la comparaison avec le verre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  (SAL) utilisé dans zones de contraintes de nos fibres à maintien de polarisation. Cette comparaison nous a permis de positionner le verre SAL par rapport aux verres commerciaux (voir le paragraphe 2.2. de Chapitre II) ;
- L'approche simplifiée pour calculer l'indice de réfraction d'un verre en utilisant la loi de Gladstone (voir le paragraphe 3.1. de Chapitre II) ;
- La démonstration rapide de la technique d'échographie à ultrasons pour mesurer les modules d'Young, de cisaillement et le coefficient de poisson d'un matériau massif (voir le paragraphe 6.1. de Chapitre II).

#### Propriétés thermomécaniques des matériaux commerciaux

Pour montrer l'intérêt d'utiliser le verre SAL dans les SAPs d'une fibre à maintien de polarisation, nous préférons de le comparer avec les verres bien connus dans le domaine d'optique, notamment : des verres crowns et flints de Schott, des verres pour la transmission dans l'UV ou l'IR, des verres de fluorure, de tellurite et de chalogénure, etc. Le [Tableau A.III.1](#), [\[Weber\\_2002\]](#) regroupe les points de comparaison, comme :

- La composition du verre ;
- Le coefficient de dilatation ;
- Les températures caractéristiques, comme :
  - La température de transition vitreuse ( $T_g$ ),
  - La température de ramollissement ( $T_r$ ),
  - Et écart  $T_r - T_g$ , qui peut donner une idée de la plage de domaine de mise en œuvre (voir le paragraphe 1.3.2. du Chapitre I).

**Tableau A.III.1 : Composition et caractéristiques de  $\text{SiO}_2$ , SAL et les matériaux commerciaux,**  
où  $R$  et  $M$  sont les éléments alcalins et alcalino-terreux, [Weber\_2002].

Matériau	Composition	$\alpha_L \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_r, ^\circ\text{C}$	$T_r - T_g$
$\text{SiO}_2$	Silice pure	0.5	1215	1683	468
SAL	$70\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$	5.32	877	1080	203
Verre optique (Schott)					
FK 5	Fluorocrown $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-KF}$	9.2	464	672	208
FK 51	Fluorocrown $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-KF}$	16.9	403	-	-
PK 2	Phosphate crown $\text{P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-BaO}$	6.9	568	721	153
PSK 3	Dense phosphate crown $\text{P}_2\text{O}_5\text{-(B,Al)}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-MO}$	7.4	602	736	134
PSK 53	Dense phosphate crown $\text{P}_2\text{O}_5\text{-(B,Al)}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-MO}$	10.7	614	-	-
BK 7	Borosilicate crown $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O-BaO}$	7.1	563	766	203
BaLK N3	Light barium flint $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-MO-TiO}_2$	9	562	738	176
K 5	Crown $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}_3\text{-(Ca,Ba)O}$	8.2	583	720	137
ZK 1	Zinc crown $\text{SiO}_2(\text{B}_2\text{O}_3)\text{-ZnO}$	7.5	562	732	170
ZK N7	Zinc crown $\text{SiO}_2(\text{B}_2\text{O}_3)\text{-ZnO}$	5.4	528	721	193
BaK 50	Barium crown $\text{SiO}_2(\text{B}_2\text{O}_3)\text{-BaO-R}_2\text{O}$	4.6	629	820	191
SK 2	Dense barium crown $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$	7	654	823	169
SK 14	Dense barium crown $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$	7	649	773	124
BaLF 4	Light barium flint $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-PbO-R}_2\text{O}$	6.4	569	731	162
SSK 4	Extra dense barium crown $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$	6.1	639	791	152
SSK N5	Extra dense barium crown $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$	7.9	641	751	110
LaK N7	Lanthanum crown $\text{B}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MO}$	8.2	618	716	98
LaK 10	Lanthanum crown $\text{B}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MO}$	6.9	620	703	83
LLF 6	Extra light flint $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-PbO-MO}$	8.5	422	627	205
BaF 4	Barium flint $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-PbO-R}_2\text{O}$	8.8	521	694	173
BaF N10	Barium flint $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-PbO-R}_2\text{O}$	7.9	630	745	115
LF 5	Light flint $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-PbO-MO}$	9.1	419	585	166
F 2	Flint $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-PbO-MO}$	8.2	432	593	161
BaSF 2	Dense barium flint $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-PbO-R}_2\text{O}$	9.3	493	640	147

Matériau	Composition	$\alpha_L \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	$T_g, ^\circ C$	$T_r, ^\circ C$	$T_r - T_g$
BaSF 51	Dense barium flint SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-PbO-R <sub>2</sub> O	6.4	522	630	108
LaF N3	Lanthanum flint B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> )-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MO-PbO	9.1	616	736	120
LaF N21	Lanthanum flint B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> )-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MO-PbO	6.9	667	-	-
LaSF 30	Dense lanthanum flint B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> )-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MO-PbO	7.1	684	-	-
LaSF 31	Dense lanthanum flint B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> )-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MO-PbO	7.9	753	-	-
SF 2	Dense flint SiO <sub>2</sub> -R <sub>2</sub> O-MO-TiO <sub>2</sub>	9.2	441	600	159
SF 59	Dense flint SiO <sub>2</sub> -R <sub>2</sub> O-MO-TiO <sub>2</sub>	10.3	362	-	-
SF N64	Dense flint SiO <sub>2</sub> -R <sub>2</sub> O-MO-TiO <sub>2</sub>	9.7	578	666	88
TiK 1	Titanium crown SiO <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KF	10.3	340	-	-
TiF 1	Titanium flint SiO <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KF	9.1	443	-	-
TiF 6	Titanium flint SiO <sub>2</sub> (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -KF	16.7	410	494	84
KzF N1	Short flint SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -R <sub>2</sub> O-Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5	470	675	205
KzFS N4	Dense short flint B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )-PbO-MO	5.5	492	594	102
LgSK N4	Special long crown B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MF <sub>2</sub>	12.1	515	-	-
NbF 1	Niobium flint B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.3	590	625	35
Autres types des verres/vitrocéramiques					
Vycor (Corning 7913)	Silica 96% SiO <sub>2</sub>	0.75	890	1200	310
Pyrex (Corning 7740)	Borosilicate SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.25	560	821	261
Corning 9741	Alkali borosilicate SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O+...	3.8	733	978	245
Schott UBK 7	Borosilicate SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O-CaO+...	8.3	563	716	153
ULTRAN 30 (Schott)	-	13.9	513	600	87
Hoya UBS250	-	5.6	449	645	196
Fused germania	Germanium oxide 100% GeO <sub>2</sub>	6.3	800	-	-
Corning 9753	Calcium aluminate GeO <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	1015	-	-
Corning 9754	Calcium aluminate GeO <sub>2</sub> -CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -BaO-ZnO	6.2	1008	1147	139
Kigre BGA	Germanate BaO-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -GeO <sub>2</sub>	6.3	741	873	132
Schott IRG 2	Germanate	8.8	975	-	-
Schott IRG 9	Fluorophosphate P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +...	16.1	696	-	-



Matériau	Composition	$\alpha_L \cdot 10^{-6}, K^{-1}$	$T_g, ^\circ C$	$T_r, ^\circ C$	$T_r - T_g$
Schott IRG 11	Calcium aluminate CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +...	8.2	1075	-	-
Schott IRG 100	Chalcogenide	15	550	624	74
Arsenic trisulfide	Chalcogenide 100% As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.1	436	573	137
AMTIR-1	Chalcogenide Ge <sub>33</sub> As <sub>12</sub> Se <sub>55</sub>	12	635	678	43
AMTIR-3	Chalcogenide Ge <sub>28</sub> As <sub>12</sub> Se <sub>60</sub>	13.5	550	570	20
Ohara HTF-1	Fluoride	16.1	658		
LE30 (Hoya)	Glass ceramic Aluminosilicate	0.4	690	921	231
ULE (Corning 7971)	Glass ceramic SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0.03	1000	1490	490
Hoya AOT-5	Tellurite TeO <sub>2</sub> +...	16.1	332	347	15
Hoya AOT-44B	Tellurite TeO <sub>2</sub> +...	20.1	296	314	18

Enfin les détails et les explications de cette comparaison ont été montrés dans le paragraphe 2.2. de Chapitre II.

### Approche simplifiée pour calculer l'indice de réfraction d'un verre

Cette approche a été mise en place par S. Leparmentier au cours de son doctorat, [Leparmentier\_2010].

L'indice de réfraction d'un matériau dépend tout d'abord de sa composition chimique et de sa structure moléculaire, puis des paramètres externes comme la longueur d'onde de la lumière incidente et la température. La première approche pour calculer l'indice de réfraction repose sur l'application de la méthode de Gladstone. La loi de Gladstone est présentée par la relation suivante :

$$n = 1 + \rho \cdot (\sum (x_i \cdot G(i, \lambda))) \quad (A.III.1)$$

avec

$$\rho = \frac{1}{\sum (x_i / \rho_i)} \quad (A.III.2)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du matériau,  $\rho$  est la densité moyenne du verre ( $g/cm^3$ ),  $x_i$ ,  $\rho$  et  $G(i, \lambda)$  sont respectivement la proportion massique, masse volumique et le coefficient de Gladstone pour une longueur d'onde donnée ( $\lambda$ ) de chaque constituant  $i$ .

Les coefficients de Gladstone pour une longueur d'onde de 589.3 nm (l'indice de réfraction dans la raie D du sodium) et pour une température de 25°C et les masses volumiques de chaque constituant du verre SAL sont présentés dans le **Tableau A.III.2**.

**Tableau A.III.2 :** Coefficients de Gladstone et les masses volumiques de quelques oxydes pour une longueur d'onde de 589.3 nm et pour une température de 25°C.

Matériau	Coefficient de Gladstone	Masse volumique, $g/cm^3$
SiO <sub>2</sub>	0.21	2.203
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	3.900
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	6.510

Ces données nous a permis de calculer l'indice de réfraction du verre SAL de composition  $70\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{La}_2\text{O}_3$  en % mol. (ce qui correspond à  $44.26\text{SiO}_2\text{-}21.46\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}34.28\text{La}_2\text{O}_3$  en % mas) :

$$\rho = \frac{1}{\frac{0.4426}{2.203} + \frac{0.2146}{3.900} + \frac{0.3428}{6.510}} = 3.204 \text{ g/cm}^3$$

$$n = 1 + 3.204 \cdot (0.4426 \cdot 0.21 + 0.2146 \cdot 0.20 + 0.3428 \cdot 0.15) = 1.6069$$

### Explication de la technique d'échographie à ultrasons

La technique d'échographie à ultrasons est une méthode non destructive permettant de mesurer les modules d'Young, de cisaillement et le coefficient de Poisson d'un matériau massif. Cet essai basé sur une mesure de la vitesse de propagation d'une onde ultrasonore dans le matériau est particulièrement adapté à la caractérisation des verres, matériaux parfois difficiles à mettre en œuvre sous la forme d'éprouvettes normalisées.

La **Figure A.III.1**, [Huger\_2008] montre le principe de cette mesure. Une onde ultrasonore est produite par un élément piézoélectrique et se propage dans le matériau analysé. L'onde est réfléchiée à l'interface entre le matériau et l'environnement extérieur et récupérée sur le transducteur piézoélectrique. Le temps de parcours est mesuré sous la forme d'échogrammes à partir desquels il est possible de calculer la vitesse du son dans le matériau. Par suite on remonte à son module d'Young, de cisaillement et à son coefficient de Poisson *via* les équations suivantes :

$$E = \rho \cdot \frac{(3 \cdot V_L^2 - 4 \cdot V_T^2)}{\left(\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1\right)} \quad (\text{A.III.3})$$

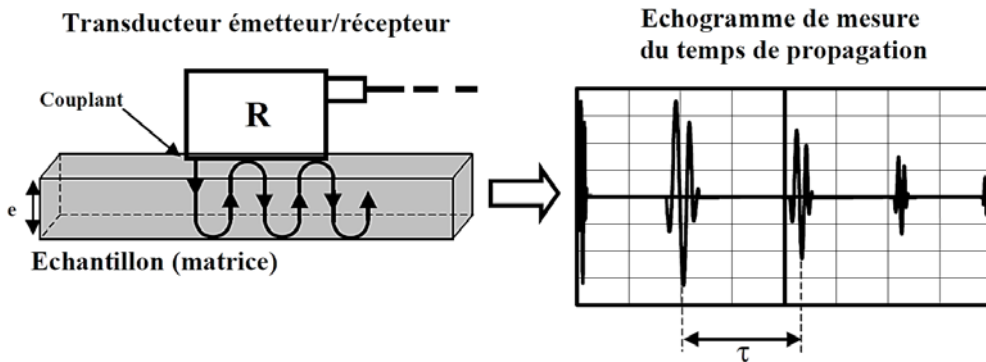
$$G = \rho \cdot V_T^2 \quad (\text{A.III.4})$$

avec

$$V_T = \frac{2 \cdot e}{\tau_T} \quad \text{et} \quad V_L = \frac{2 \cdot e}{\tau_L} \quad (\text{A.III.5}) \text{ et } (\text{A.III.6})$$

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (\text{A.III.7})$$

où  $E$  est le module de Young ( $\text{Pa}$ ),  $G$  est le module de cisaillement ( $\text{Pa}$ ),  $\nu$  est le coefficient de Poisson,  $\rho$  est la densité du matériau ( $\text{g/cm}^3$ ),  $V_L$  et  $V_T$  sont les vitesses longitudinales et transversales du son dans le matériau ( $\text{m/s}$ ),  $e$  est l'épaisseur d'échantillon ( $\text{mm}$ ) et  $\tau$  est le temps entre échos ( $\mu\text{s}$ ).



**Figure A.III.142** : Dispositif ultrasons haute fréquence pour la mesure du module d'Young à l'échelle locale, [Huger\_2008].



# Bibliographie

- [Ballato\_2009] J. Ballato, T. Hawkins, P. Foy, B. Kokuoz, R. Stoken, C. McMillen, M. Daw, Z. Su, T. M. Tritt, M. Dubinskii, J. Zhang, T. Sanamyan, M. J. Matthewson, « On the fabrication of all-glass optical fibers from crystals », J. Appl. Phys, 053110, 105, p. 1-9, 2009.
- [Dorn\_1991] R. Dorn, A. Baumgartner, A. Goth, A. Gutu-Nelle, J. Koppenborg, W. Rehm, R. Schneider, S. Schneider, J. Von Wirth, D. Weber, « 0.27 dB/km attenuation achieved by MSP preform process », J. Lightwave Technology, 9 (6), p. 709-714, 1991.
- [Hou\_2015] C. Hou, X. Jia, L. Wei, S. C. Tan, X. Zhao, J. D. Joannopoulos, Y. Fink, « Crystalline silicon core fibers from aluminium core preforms », Nature Communications, 6, 6248, p. 1-6, 2015.
- [Huang\_2013] Y. C. Huang, C. N. Liu, Y. S. Lin, J. S. Wang, W. L. Wang, F. Y. Lo, T. L. Chou, S. L. Huang, W. H. Cheng, « Fluorescence enhancement in broadband Cr-doped fibers fabricated by drawing tower », Opt. Express, 21 (4), p. 4790-4795, 2013.
- [Huger\_2008] M. Huger, « Elasticité à haute température de matériaux céramiques : effet des hétérogénéités », Habilitation à diriger des recherches, Université de Limoges, 145 pages, 2008.
- [Kracek\_1930] T. Kracek, « The cristobalite liquids in the alkali oxide-silica systems and the heat of fusion of cristobalite », J. Mater. Sci., 52, p. 1436-1442, 1930.
- [Leparmentier\_2010] S. Leparmentier, « Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre / silice ou verre / air / silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres », Manuscrit de thèse, Université de Limoges, 221 pages, 2010.
- [Morris\_2011] S. Morris, T. Hawkins, P. Foy, C. McMillen, J. Fan, L. Zhu, R. Stoken, R. Rice, J. Ballato, « Reactive molten core fabrication of silicon optical fiber », Opt. Mat. Express, 1 (6), p. 1141-1149, 2011.
- [Weber\_2002] M. J. Weber, « Handbook of optical materials », CRC Press, 536 pages, 2002.



## **Développement de nouvelles matrices vitreuses pour la fonctionnalisation de fibres optiques par l'exploitation de la technologie Poudre**

**Résumé :** La majeure partie des fibres optiques utilisées dans les domaines des sources optiques et des capteurs sont dites 'fonctionnalisées', c'est à dire qu'elles possèdent des propriétés nouvelles, de par leur nature et/ou leur structure, par rapport aux fibres standards. Pour ce faire, nous allons exploiter la technologie 'Poudre' pour la réalisation de fibres optiques utilisant les propriétés de matrices vitreuses originales développées lors de cette thèse. Trois familles de fibres seront étudiées afin de démontrer le fort potentiel de cette association, matériaux – technologie. La première exploitera la structuration de la gaine optique à l'aide de deux barreaux de verre vitreux (type Panda), dopés ou non à l'aide d'oxyde de cuivre. L'étude de cette fibre sera faite depuis la synthèse du matériau jusqu'au test de cette fibre en tant que capteur. La seconde fibre nous amènera à concevoir un verre optique inédit à ce jour, à définir la composition optimale et la décliner sous forme d'une fibre optique incluant ce verre pour le cœur. Enfin le procédé de fabrication de fibres optiques sera utilisé pour réaliser de premières fibres optiques à cœur vitrocéramique, c'est à dire partant d'une matrice vitreuse spécialement développée pour cette application arriver à faire croître les nanostructures dans le cœur de la fibre et obtenir ainsi une famille de fibre inédite.

**Mots-clés :** Nouveau matériau, technologie Poudre, fonctionnalisation de la gaine et du cœur de la fibre optique, fibre optique vitrocéramique, verre, synthèse

## **Development of new glassy matrices for the functionalization of the optical fibers by utilization of Powder technology**

**Abstract:** The main part of optical fibers used in the fields of optical sources and sensors are called 'functionalised', i.e. they have new properties, due to their nature and/or structure, compared to standard fibers. To do this, we will use 'Powder' technology for the realization of optical fiber using properties of original vitreous glasses developed during this thesis. Three families of optical fibers will be studied in order to demonstrate the great potential of this association, materials - technology. The first exploit the structuring of the cladding with two vitreous glass rods (Panda type) doped or not with copper oxide. The study of this fiber is done from the synthesis of the material up to the test of this fiber as a sensor. The second fiber leads us to design a novel optical glass matrix, to define the optimal composition and decline form of an optical fiber including the glass for the core. Finally, the optical fiber manufacturing process is used to produce optical fiber with glass-ceramic core, i.e. starting from a vitreous matrix specially developed for this application happen to grow the nano-structures in the core of the fiber and obtain a novel fiber family.

**Keywords:** New material, Powder technology, functionalisation of core and cladding of optical fiber, glass-ceramic optical fiber, glass, synthesis

Institut de recherche XLIM – UMR CNRS n°7252 – Département Photonique  
123, Avenue Albert Thomas – 87060 Limoges Cedex